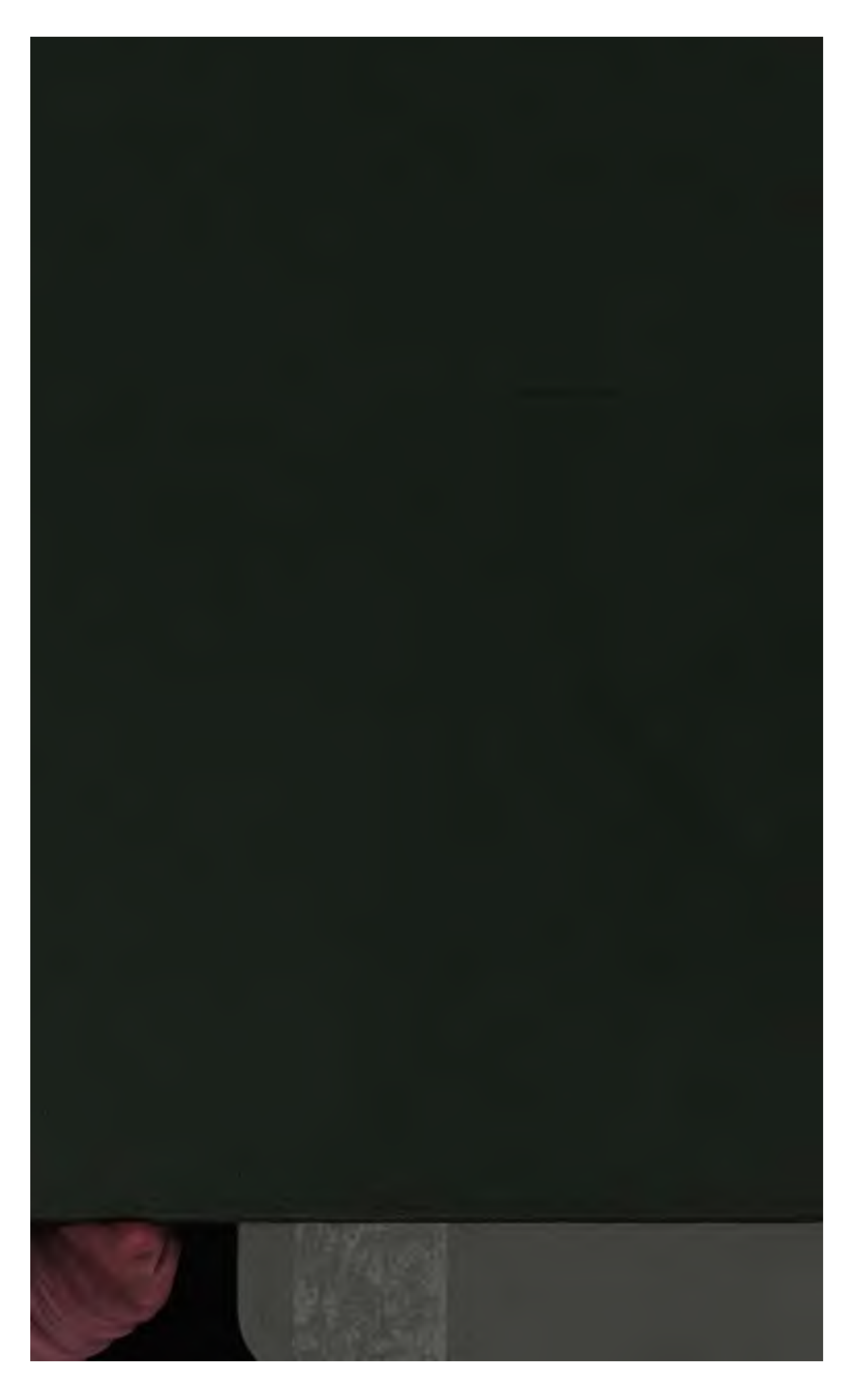
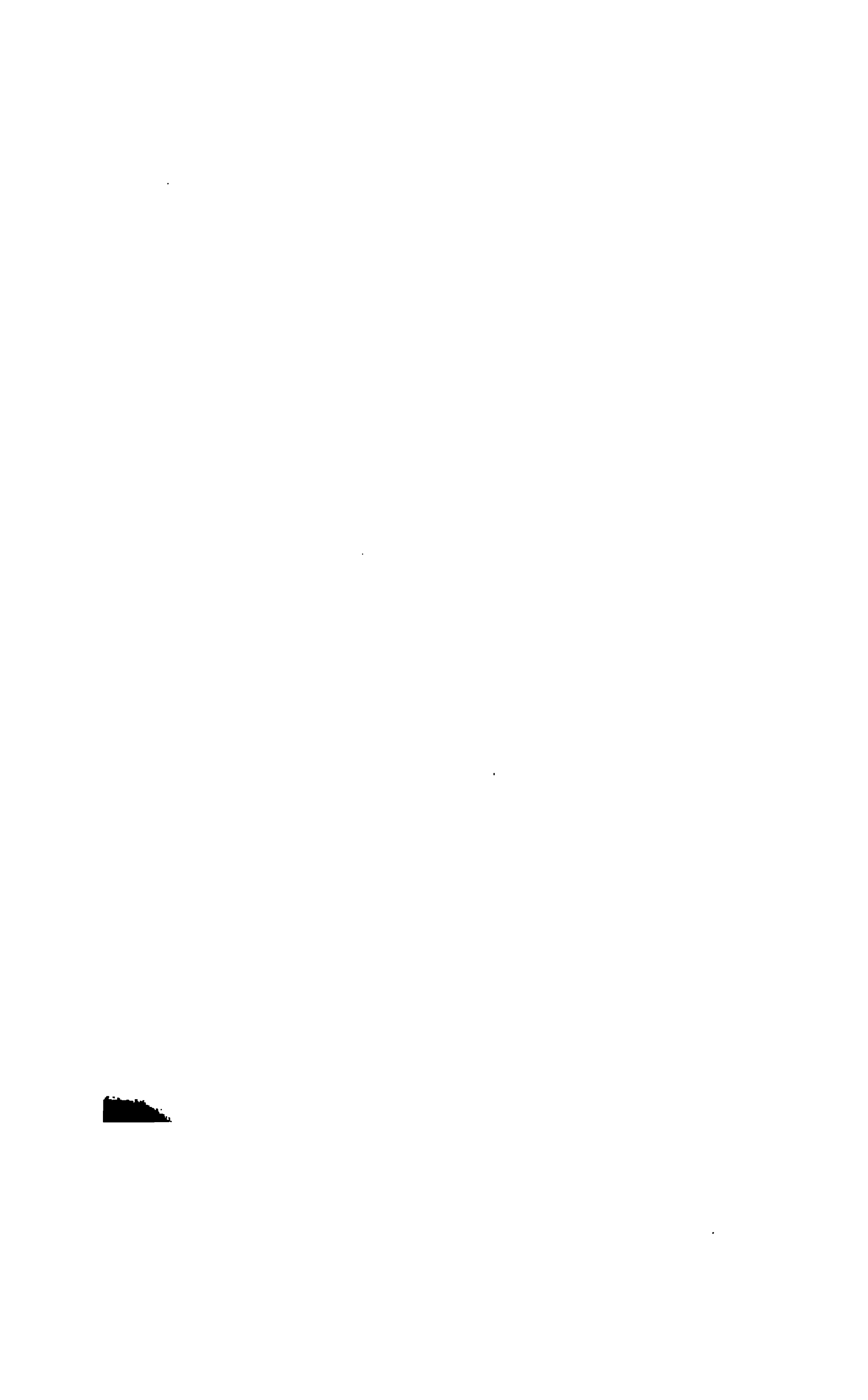














DIE

[U]NTERSUCHUNG DES ERDÖLES

UND

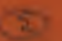
SEINER PRODUKTE

EINE ANLEITUNG

ZUR

[E]XPERTISE DES ERDÖLES, SEINER PRODUKTE
UND DER ERDÖLBEHÄLTER

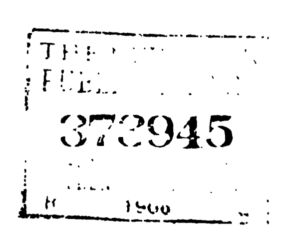
VON

M. A. RAKUSIN 

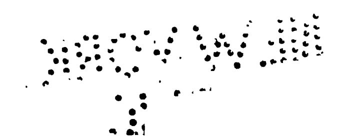
SACHVERSTÄNDIGEM CHEMIKER UND INGENIEUR BEI DER NAPHTHAINDUSTRIE-GESELLSCHAFT „MASUT" IN MOSKAU

MIT 59 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1906



Published August 28, 1906.
Privilege of Copyright in the United States reserved under the Act approved March 3, 1905 by Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, Germany.



DIE

UNTERSUCHUNG DES ERDÖLES

UND

SEINER PRODUKTE



HERRN

PROFESSOR DR. CARL ENGLER

IN HOHER VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM DANKBAREN VERFASSER



VORWORT.

> „Und wenn ich glücklich genug bin, die Überzeugung von ihrer Wichtigkeit und ihrer national-ökonomischen Bedeutung in einem weiteren Kreise zu verbreiten und zu befestigen, so scheint mir damit eine Aufgabe meines Lebens gelöst."
>
> Justus v. Liebig. (Chem. Briefe.)

Wegen der großen Zahl der Fundorte sollten eigentlich spezielle Hand- und Lehrbücher für die Chemie und Technologie der einzelnen Naphthasorten geschrieben werden. Allein die Verarbeitung und Untersuchung der kaukasischen Naphtha kann gewissermaßen als Prototyp für die anderen betrachtet werden, und genügt es, an den betreffenden Stellen anzugeben, welche Eigenschaften, bzw. Untersuchungsmethoden von der kaukasischen Naphtha abweichen. Auf solche Weise gelingt es, die Frage ganz allgemein zu behandeln, ohne etwas Wesentliches umgehen zu müssen.

Von diesem Standpunkte ausgehend und mit Rücksicht auf die bereits erschienenen Arbeiten der Kommissionen in Baku und St. Petersburg zur Feststellung von Normen für die Prüfung von Naphthaprodukten habe ich es für richtig gehalten, das praktisch Wichtige, bereits Erprobte vom literarischen Material rein historischen oder theoretischen Charakters zu sichten, und dem Leser ein gedrängtes, aber möglichst vollständiges Werk über das wichtige und hochinteressante Gebiet der Naphthauntersuchung zu geben, — ein Werk, welches jeden Fortschritt auf dem Gebiete verzeichnet.

Die Zeit soll es zeigen, inwiefern mir meine Aufgabe gelungen ist. Vorläufig aber scheint es mir, daß meine Schrift zeitgemäß ist, denn seit 1898 spricht man von Normen, ohne sie auch jetzt zu haben.

Alsdann möchte ich noch erwähnen, daß ich im Interesse der Vollständigkeit es für notwendig hielt, einige neue Kapitel ins Buch aufzunehmen, und zwar:

1. Die Bestimmung des kalorischen Effektes der Naphtha.
2. Die optische Untersuchung der Naphtha und deren Produkte; und
3. Die direkte Wägung von Naphthaprodukten in stationären Behältern.

Die kalorimetrische Prüfung der Naphthaprodukte wird in letzter Zeit von einigen Fachleuten mit Recht in das Untersuchungsgebiet hineingezogen, denn der kalorische Effekt, der für den Heizwert eines Brennstoffs überhaupt maßgebend ist, scheint auch für flüssige Heizstoffe von Bedeutung zu sein; darauf beruht ja die enorme Verbreitung der Naphtharesiduen als Heizmaterial.

Die Prüfung der Naphtha mittels des Polarimeters, die bereits von Biot, Markownikoff u. a. geübt wurde, ist leider im Laufe der Jahre der Vergessenheit anheimgefallen. Im Jahre 1904 habe ich sie von neuem in Angriff genommen, und hat sie sich als so fruchtbar erwiesen, daß ich es nicht unterlassen kann, sie hier zu besprechen, trotzdem die Arbeit zurzeit noch nicht abgeschlossen ist. Auf diesem Wege gelingt es nicht nur, Mineralöle voneinander zu unterscheiden, sondern auch Mineralöle von den Fetten und Ölen des Tier- und Pflanzenreiches. Ferner stellte es sich heraus, daß diese Methode zugleich eins der feinsten mikrochemischen und kolorimetrischen Mittel zur Prüfung von Flüssigkeiten ist, und wo die besten Mikroskope versagen, da gibt der polarisierte Lichtstrahl von der Inhomogenität der Flüssigkeit sicheren Aufschluß. Davon, daß diese Methode der Stereochemie und Geologie der Naphtha neue Bahnen ebnet, ist hier nicht Platz zu sprechen. Die Arbeiten Prof. Lidoffs in Charkow, der es vorschlug, die allgemeinen Methoden der Fettchemie auf die Mineralöle anzuwenden, werden hoffentlich jedem Chemiker ebenfalls willkommen sein.

Was nun die Expertise der Naphthabehälter überhaupt und die direkte Wägung von Naphthaprodukten (und anderen Flüssigkeiten) in stationären Behältern insbesondere anbetrifft, so wird sie meines Wissens ebenfalls zum erstenmal besprochen. Indessen sind auch diese Fragen von praktischer Bedeutung und geben dem Experten die Möglichkeit, mit wissenschaftlichen Kenntnissen ausgerüstet, eine objektive und genaue Kontrolle auszuführen.

Das vorliegende Werk soll nur die physikalisch-chemischen ·üfungsmethoden der Mineralöle, sofern sie wissenschafthes oder technisches Interesse haben, schildern. Auf Fragen nthetisch-chemischen Charakters, oder die der chemischen ɜologie des Erdöls wird mit Rücksicht auf den Raum des 'erkes nicht näher eingegangen, dafür gibt es Spezialwerke, unter ɜnen die von Wischin, Höfer und Angermann als mustergültig ezeichnet werden müssen. Unter Einhaltung obiger Schranken laubte ich mit meiner nach Kräften und Wissen ausgeführten ırbeit nicht nur einem Bedürfnisse der Zeit zu entsprechen, und inen Beitrag zur Frage über die Ausarbeitung von Normen zur Prüfung der Mineralöle gegeben zu haben, sondern auch die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf manche interessante, aber leider unterschätzte Arbeitsmethode gelenkt zu haben.

„Ein Wissen fordert immer ein zweites, ein drittes und immer so fort.“ Wird aber eine wissenschaftliche Tatsache vergessen, so bedeutet das für die Wissenschaft einen unermeßlichen Verlust. Denn auf diesem Gebiete hört auf eine gewisse Zeit die Arbeit auf. So war es zum Beispiel mit der optischen Aktivität des Erdöls. 1835 beobachtete sie der unsterbliche Biot, aber erst 1904 wies Prof. Walden auf diese bereits vergessene Tatsache hin. Wer weiß wie sich die heutige Chemie des Erdöles gestaltet hätte, wenn die Entdeckung Biots ihrerzeit in ihrer ganzen Tragweite richtig gewürdigt wäre?

Ähnliche Beispiele weist die Geschichte der Chemie leider zu oft auf, ja es ist heutzutage geradezu ein Verdienst, einen vergessenen Gelehrten zu entdecken[1]).

Durch sorgfältige Prüfung bzw. Kritik der einzelnen Methoden, sowohl der bekannten als der weniger verbreiteten, wird sich der Chemiker leicht überzeugen von denjenigen, welche lebensfähig sind.

Zum Schluß mag folgendes bemerkt werden. Ebenso auffallend wie die Abwesenheit ausführlicher organisch-chemischer Daten im Werke ist, wird auch der Umstand sein, daß hier recht viel Raum den Arbeiten russischer Forscher gewidmet wird. Erklärt sich aber der erste Umstand durch meine Vorliebe für die physikalische Chemie als „die Chemie der Zukunft“, so hat der zweite Umstand darin seinen Grund, daß es dem gegenwärtigen Fachmann bei

---

[1]) Man erinnere sich beispielsweise eines Ostwalds, der Hess entdeckte, eines Hess, der Richter entdeckte usw.

der außerordentlich breiten Literatur seines Faches kaum möglich ist, sich in der Literatur seines Vaterlandes zu orientieren, geschweige im Kurse von ausländischen Arbeiten zu sein. Es würde dazu eine außergewöhnliche Vielseitigkeit gehören. Übrigens beteiligen sich die russischen Chemiker an der emsigen Forschung nach der Natur und dem Werte des Erdöles außerordentlich stark, und könnte man sich heutzutage mit den spärlichen Referaten über russische Arbeiten, die recht unregelmäßig erscheinen, nicht mehr begnügen. Die Werke von Wischin, Charitschkoff, Aisinman u. a. geben davon einen genügenden Beweis.

Bei meinen früheren Arbeiten erfreute ich mich insofern eines regen Interesses seitens deutscher Fachgenossen, als an mich von verschiedenen Seiten Fachfragen gerichtet wurden. Dadurch wird aber der Sache noch wenig beigetragen; es wären vielmehr sachkundige Hinweise auf etwaige, zumal unvermeidliche Mängel erwünscht. Dieselben könnten dann bei der nächsten Auflage berücksichtigt werden.

Möge nun das Werk seinem Ziele entsprechen und den Fachgenossen gute Dienste leisten.

Moskau, im Juni 1906.

M. A. Rakusin.

INHALTSVERZEICHNIS.

Dritte Abteilung.

Neuere Prüfungsmethoden.

Zweiter Teil.

Die Aufbewahrung der Erd- und Mineralöle und die Kontrolle derselben.

FIGURENVERZEICHNIS.

---

[1]) The

[2]) I sin.

Einleitung.

Die Frage über „die Notwendigkeit einheitlicher Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie“ wurde zuerst von Roman Zaloziecki, Professor an der Universität Lemberg, im Jahre 1895 aufgeworfen. Auf seine Veranlassung wurde in Baku von der dortigen Sektion der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft eine Kommission gewählt und zwar unter dem Vorsitz des Herrn K. W. Charitschkoff, dem damaligen Redakteur des Vereinsorgans. Nach einiger Zeit mußte aber Charitschkoff Baku verlassen, um einem Rufe nach Grosny zu folgen, wo ihn die Wladikaukaser Eisenbahnverwaltung mit der Gründung eines chemischen Laboratoriums bei ihrer Petroleumraffinerie beauftragte. So wurden die Arbeiten der Kommission zeitweilig unterbrochen. Indessen hörte man in der speziellen Literatur von „Naphthanormen“ nicht zu sprechen auf.

Auf dem III. Kongreß für angewandte Chemie in Wien 1898 wurde von Herrn A. A. Huchmann, Direktor der Rothschildschen Raffinerie in Baku, der Vorschlag gemacht, eine internationale Kommission zur Ausarbeitung von Naphthanormen zu gründen. Der Vorschlag wurde angenommen und folgende Herren gewählt: Prof. Dr. Karl Engler, Dr. Holde, Prof. Klaudi, Prof. Zaloziecki, Prof. Thoma, Prof. M. Redwood, Prof. Mabery und die Herren Charitschkoff und Huchmann [1]). Diese Kommission erhielt die Aufgabe, einheitliche Prüfungsmethoden in der Naphthaindustrie auszuarbeiten und dieselben dem nächsten Kongreß in Paris 1900 vorzulegen. Da aber die einzelnen Kommissionsmitglieder zum Teil in Europa, zum Teil in Amerika tätig sind, so war es ihnen unmöglich, zu abgeschlossenen Arbeiten zu kommen. Die Zeit verging in Vorbereitungsarbeiten, was dem Kongreß in Paris mitgeteilt wurde. Die Kommission wurde deshalb beauftragt, ihre Arbeiten fortzusetzen und einen Bericht darüber dem nächsten Kongreß in Berlin 1903 zu erstatten. Zur Erzielung besserer Resultate würden zwei Subkommissionen gewählt, und zwar eine unter dem Vorsitz von Prof. Klaudi in Österreich — zur Ausarbeitung von einheitlichen Prüfungsmethoden für Schmieröle, und die andere unter

[1]) Der geschichtliche Teil des Berichtes ist der Schrift des Herrn Huchmann entnommen.

dem Vorsitz des Herrn Huchmann bei der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft, Sektion Baku — zur Ausarbeitung von einheitlichen Prüfungsmethoden für Naphthaprodukte.

Als Resultat der Arbeiten der Klaudischen Kommission ergab sich die „Vorschriften zur einheitlichen Prüfung von Mineralschmierölen“. — Die Bakuer Kommission arbeitete zwei Jahre (1900 bis 1902) und legte ihre Beschlüsse der Generalversammlung der Bakuer Sektion vor. Letztere nahm die Beschlüsse an, und wurden sie in den „Arbeiten“ der Sektion abgedruckt (November 1900 und September 1902).

Unabhängig von den zwei genannten Kommissionen arbeitete in St. Petersburg bei der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft eine andere Kommission unter dem Vorsitz von Prof. N. W. Ssokoloff und unter Mitwirkung von Repräsentanten des Ackerbauministeriums und anderer Behörden. Diese Kommission veröffentlichte ihre Arbeiten in einer speziellen Schrift: „Normen zur Prüfung von Naphthaprodukten“ (St. Petersburg 1902).

Im vorliegenden Werke will der Verfasser die Arbeiten der erwähnten Kommissionen in möglichster Kürze zusammenfassen, und zwar zum Teil mit einer eigenen kritischen Beleuchtung, zum Teil mit einer solchen von anderen Autoren. Dieses war insofern notwendig, als manche Beschlüsse einzelner Kommissionen mit den Ergebnissen der Praxis nicht ganz übereinstimmen, trotzdem z. B. die Vorschriften der Bakuer Kommission gewissermaßen gesetzlich sanktioniert worden sind. So wird z. B. die Nomenklatur der Naphthaprodukte nach dem Vorschlage der Bakuer Kommission von Charitschkoff stark angefochten; auch kann ich die Vorschrift der Petersburger Kommission zur Prüfung der Acidität von Naphtharesiduen nicht für richtig erklären. Alle diese Ansichten sind von Charitschkoff und mir in der Literatur ihrerzeit mitgeteilt und von keinem bestritten; mithin sind diese Einwendungen als richtig zu betrachten.

Zuletzt sei bemerkt, daß die Arbeiten der erwähnten Kommissionen auch manche Ergänzungen verlangen; es werden deshalb in diesem Buche einige wichtige Arbeiten besprochen, die leider bis jetzt in der speziellen Literatur unberücksichtigt blieben, wie die schönen Untersuchungen des Herrn Kryloff über die Schmieröle, die Untersuchung der Mineralöle nach dem Verfahren von Prof. Lidoff in Charkow, die Prüfung der Schmieröle nach dem Verfahren von Dettmar u. dgl. — Ferner gestattete sich der Verfasser auch diejenigen Neuerungen der Naphthachemie zu besprechen, welche einen Fortschritt auf diesem Gebiete bedeuten und nach Abschluß der Arbeiten der genannten Kommissionen erschienen. Zum Teil wurde darauf bereits im Vorworte hingedeutet.

Wie gesagt, gaben mir die Arbeiten der St. Petersburger und der Bakuer Kommissionen Veranlassung, ihre Leistungen zu sichten und als geordnetes Ganzes darzustellen.

So kam es auch, daß ich die Einteilung des Materials in Kapitel nach der Broschüre des Herrn Huchmann in Baku in ihren wesentlichen Zügen beibehalten habe. Übrigens ist eine ähnliche Einteilung in der ersten Auflage des schönen Werkes von Holde durchgeführt.

Den allgemeinen und speziellen Prüfungsmethoden reihen sich in vorliegendem Werke die neueren Prüfungsmethoden an. Zu letzteren zählte ich mit gewisser Begründung die Prüfung der Verseifungszahl, Jodzahl usw. nach Lidoff und die Ermittelung des optischen Drehungsvermögens.

Was nämlich die Arbeit Lidoffs anbetrifft, so würde es vielleicht von Interesse sein, zu erwähnen, daß speziell jodometrische Prüfungen von Mineralölen von Charitschkoff in Grosny gemacht worden sind und in jüngster Zeit von Herrn Graefe[1]) in Webau[2]). — Hochinteressante jodometrische und andere Daten der japanischen Erdöle haben wir dem japanischen Forscher Prof. Schin-Ichi-Takano in Tokio zu verdanken (1900). Auf die Arbeiten dieses ausgezeichneten Forschers hoffe ich bei Gelegenheit zurückzukommen: sie verdienen ausführlich besprochen zu werden.

Zuletzt sei erwähnt, daß die Beschreibung der Apparate und Methoden teils nach Spezialwerken, teils nach beigegebenen Gebrauchsanweisungen ausgeführt wurde. Wo dieses im Text nicht ausdrücklich angegeben ist, mag auf diese Stelle hingewiesen sein.

---

[1]) „Petroleum“. Berlin, Oktober, November 1905.

[2]) Bei seinen Untersuchungen des rumänischen Erdöles prüfte Popovici dasselbe auch jodometrisch. (G. Popovici, Ein Beitrag zur Kenntnis des rumänischen Petroleums. Bukarest 1904. Verlag von Frick in Wien).

Erster Teil.

Die Eigenschaften, chemische Beschaffenheit und Prüfungsmethoden der Erdöle und ihrer Produkte.

Erste Abteilung.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

Erstes Kapitel.

Die Bestimmung des Wassergehaltes und der mechanischen Beimengungen.

Im Handel kommt fast nie wasserfreie Naphtha vor. Sie enthält gewöhnlich Wasser in Form von feinst verteilten Partikelchen, die bei normaler Temperatur sich sehr schwer abscheiden lassen. Die völlige Abscheidung geschieht erst nach einer Zeit von 2 bis 3 Jahren. Bei erhöhter Temperatur läßt sich das Wasser bedeutend leichter abscheiden, weil dann die Differenz der spezifischen Gewichte zwischen Naphtha und Wasser größer wird. Benzin, Kerosin und andere Lösungsmittel beschleunigen die Abscheidung des Wassers in hohem Grade, und kann die Trennung nach 24 bis 48 Stunden als vollständig betrachtet werden.

Das Wasser ist aus vielen Gründen ein sehr unerwünschter Bestandteil der Naphtha: erstens hat man für ein wertloses Material[1]) ebensoviel wie für die Ware selbst zu zahlen; zweitens wird durch die Anwesenheit des Wassers die Destillation derart erschwert, daß man gewisse Vorsichtsmaßregeln gegen Überschäumen, wie Vorwärmen usw. nehmen muß; drittens drückt das Wasser entsprechend den Heizwert der Ware herab; ferner ist bekanntlich das Heizen mit feuchter Naphtha oft sehr gefährlich. Für alle Fälle muß also das Wasser in der Naphtha quantitativ bestimmt werden, und das Gewicht desselben von der Gesamtmenge in Abzug gebracht werden. Direkt vor der Verwendung muß das Wasser durch Erwärmen der Naphtha mittels einer Dampfschlange abgeschieden und durch einen speziellen Hahn abgelassen werden.

---

[1]) Abgesehen davon, daß man den Transport des Wassers bezahlen muß, wird die Beimengung von Wasser in Erdölprodukten im Winter besonders lästig, indem Verstopfungen der Rohrleitungen durch Eis usw. eintreten.

Der maximale Wassergehalt der Rohnaphtha und des Masuts soll nie 1/2 Proz. überschreiten.

Die Bestimmung des Wassergehaltes kann geschehen: 1. Gewichtsanalytisch und 2. in Volumprozenten durch Absitzenlassen aus Benzin- oder Kerosinlösungen. Letztere Methode ist die übliche und gibt es dafür einige Apparate.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Wassers

wird nur in seltenen Fällen vorgenommen, ist ziemlich langwierig und hat lediglich theoretisches Interesse. Sie kann in folgendem Apparate vorgenommen werden (Fig. 1).

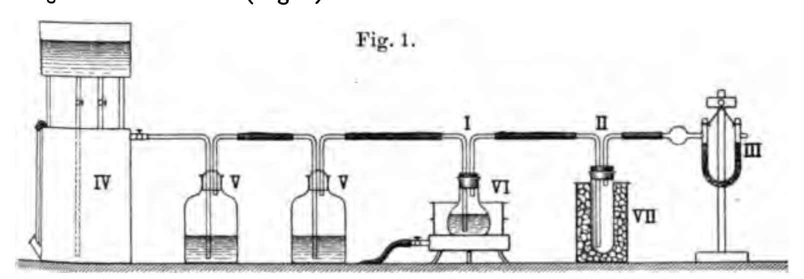


Fig. 1.

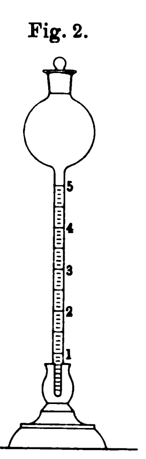


Fig. 2.

In das Kölbchen I werden 250 ccm der zu untersuchenden Naphtha hineingebracht. Das Kölbchen ist mit einem gut kalibrierten Glaszylinder II verbunden, welcher sich in einem Batterieglas VII mit Eis befindet. Der Zylinder II ist seinerseits mit dem Chlorcalciumröhrchen III verbunden. Aus dem Gasometer IV [1]) wird durch die zu untersuchende Naphtha ein trockener Luftstrom durchgezogen. Die Luft wird in den Schwefelsäureflaschen V getrocknet, während das Kölbchen I in ein siedendes Wasserbad VI gestellt wird. Durch Erwärmen wird das Wasser aus der Naphtha verjagt und die letzten Wasserdampfspuren durch trockene Luft entfernt und zum Teil im Zylinder II gemessen, bzw. nach der der Temperatur entsprechenden Dichte gewogen, zum Teil im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Volumprozenten nach Charitschkoff (Fig. 2).

Dieses Verfahren ist im Chem. Centralblatt [2, 640 (1896)] beschrieben. Die Kugel dieses schwammförmigen Apparates (Fig. 2)

---

[1]) Das Gasometer kann ersetzt werden: entweder durch ein Paar Reichsche Flaschen, oder, bei Abwesenheit solcher, durch einen Aspirator, welcher mit dem Chlorcalciumrohr III verbunden wird.

faßt etwa 150 ccm. Die schmale Glasröhre ist mit einer Milchglasskala versehen, hat einen Inhalt von 5 ccm, und ist jedes Centimeter in 10 Teile geteilt. — Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht derart, daß man gleiche Volumina der zu untersuchenden Naphtha und völlig trockenen Kerosins schüttelt und abstehen läßt (bei einer Temperatur von 40 bis 60° C).

Die annähernde Bestimmung des Wassergehaltes im Masut nach den Vorschriften der St. Petersburger Kommission (1902).

Die Einrichtung des Apparates ist aus Fig. 3 ersichtlich. Er ist eine konische Glasmensur auf einem entsprechenden Holzstativ. Die Bestimmung geschieht, wie folgt: 50 ccm (oder 500 ccm) des zu unter-

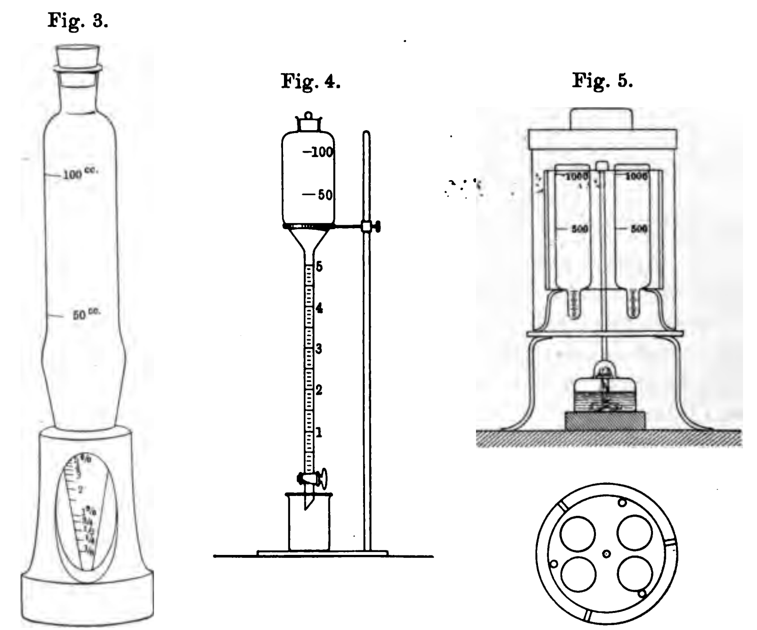


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

suchenden Masuts werden mit dem gleichen Volumen völlig trockenen Kerosins versetzt, durchgeschüttelt und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Zur Beschleunigung der Wasserabscheidung ist es ratsam, die Mensur in auf 80 bis 90° C angewärmtes Wasser zu bringen. — Die Angaben des Apparates fallen stets etwas höher als die Wirklichkeit aus, da mit dem Wasser zusammen auch die mechanischen festen Beimengungen, Masutschaum usw. ausfallen. Man nimmt jedes sichtbare Prozent des Wassergehaltes zu 0,7 Proz. wirkliche Prozente an.

Die Wasserbestimmung kann auch im Apparate nach Fig. 4 geschehen. In diesem Apparate habe ich die Prinzipien der beiden ersten Apparate verbunden.

Auf den großen Empfangsstationen von Naphtha, auf der Wolga usw. kommt es darauf an, eine größere Anzahl von Proben aus jedem Tankschiff in möglichst kurzer Zeit auf ihren Wassergehalt zu prüfen, um spätestens am Tage nach der Ankunft der Schiffe das zu bezahlende Masutgewicht, d. h. nach Abzug des die zulässige Norm überschreitenden Wassergehaltes, zu bestimmen. In solchen Fällen bedient man sich der in Fig. 5 abgebildeten Vorrichtung, die aus vier großen, je 1 Liter fassenden Glasmensuren besteht, die in ein gemeinschaftliches Wasserbad mit warmem Wasser hineingebracht sind [1]). Die Arbeit geschieht nach der Vorschrift der St. Petersburger Kommission. In der Fabrik werden gewöhnlich die „Wasserproben" folgendermaßen durchgeführt: zwei oder drei gut kalibrierte Eudiometerröhren werden mit Naphtha gefüllt und in ein Faß mit Wasser gestellt; in letzteres wird dann Dampf aus dem Dampfkessel oder Retourdampf aus irgend einer Maschine eingeleitet. Das arithmetische Mittel aus den abgeschiedenen Wassermengen repräsentiert das Resultat.

Die indirekte Bestimmung des Wassergehaltes in Naphthaprodukten hoher Viskosität.

Wie schon gesagt, ist die verbreitetste Methode der Wasserbestimmung die Ausschüttelung mit Benzin und nachheriges Absitzenlassen. Dieses Verfahren wurde zuerst von Charitschkoff vorgeschlagen und im Apparate nach Fig. 2 ausgeführt, welcher Apparat anfänglich von Prof. Lissenko für andere Zwecke konstruiert wurde, namentlich für die Schwefelsäureprobe von Mineralölen. — Trotzdem das Verfahren bequem durchführbar ist, hat man sich vielfach um genauere Methoden bemüht. Außer den schon erwähnten sei noch auf folgende hingedeutet: Die längere Erwärmung der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 100° C nach stattgehabter Trocknung mit Chlorcalcium oder Pottasche. Auf das mögliche Entweichen flüchtiger Bestandteile wird eine erfahrungsmäßige Korrektur gemacht. Diese beiden Trocknungsmittel sind nicht ganz richtig gewählt: bekanntlich verbindet sich $CaCl_2$ auch mit anderen hydroxylhaltigen Körpern, wie Alkohole usw., während entwässerte Pottasche sicherlich auch Säuren aufnimmt; ich bediene mich deshalb stets des Verfahrens von Prof. Walden, namentlich der Ausschüttelung mit entwässertem, schwefelsaurem Natrium [2]).

Von den indirekten Methoden der Wasserbestimmung sind zwei genauer studiert worden: die von Wielezinsky vorgeschlagene Methode der Ausschüttelung mit verdünnter Salzsäure von bekannter Konzentration, z. B. $^1/_{10}$-normal, und die von Charitschkoff gründlich untersuchte Methode der Behandlung der zu untersuchenden Öle mit Calcium-

[1]) Die in den Figuren 2 bis 5 abgebildeten Apparate konstruierte für meine Versuche die Moskauer Firma Tryndins Söhne.

[2]) Alle Sulfate sind bekanntlich im Alkohol, mit Ausnahme des schwefelsauren Eisenoxyds, unlöslich.

carbid, welches in Berührung mit Wasser Acetylen entwickelt. Letzteres kann alsdann gasometrisch etwa in der Hempelschen Bürette bestimmt werden.

Beide Methoden haben sich noch nicht in der Praxis einbürgern können und ist das auch kaum zu erwarten, da in jeder derselben große Mängel aufzuweisen sind.

Die Methode von Wielezinsky[1]), nach welcher man die Konzentration der Salzsäure nach dem Ausschütteln mit dem Öle titrimetrisch bestimmt, ist deshalb nicht genau, weil die Wasseraufnahme nicht ganz vollständig ist. Ferner sind Emulsionsbildungen fast unvermeidlich.

Die Carbidmethode, der die Bildung von Acetylen nach der Formel

$$\begin{matrix} C \\ ||| \\ C \end{matrix} \!\!> Ca + O\,H_2 = \begin{matrix} C-H \\ ||| \\ C-H \end{matrix} + CaO$$

zugrunde liegt, hat sich nach den noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchungen des Herrn Charitschkoff als völlig unanwendbar erwiesen. Es wurden nämlich parallele Wasserbestimmungen vorgenommen, einmal durch Ausschütteln mit trockenem Benzin und das andere Mal nach der Carbidmethode. Dabei stellte es sich heraus, daß die Daten nicht zusammenfallen. So z. B. ergaben 2 Proz. Wasser eben solch einen Effekt wie völlige Abwesenheit von Wasser. Den Grund dieser Unterschiede sucht Herr Charitschkoff darin, daß mit dem Carbid noch Säuren usw. reagieren. Er ist deshalb der Ansicht, daß die gasometrische Methode der Wasserbestimmung vielleicht besser ausfallen wird, wenn man das Calciumcarbid durch metallisches Natrium ersetzen wird, welches speziell Naphthensäuren, die in Kohlenwasserstoffen gelöst sind, nur schwer reagiert. Die Arbeit ist, wie gesagt, noch nicht abgeschlossen.

Die Bestimmung der mechanischen Beimengungen

wurde schon zum Teil bei der Besprechung der Wasserbestimmung nach der Vorschrift der St. Petersburger Kommission beschrieben. Die Anwesenheit fester unverbrennbarer Bestandteile in flüssigen Brennstoffen ist gewiß unerwünscht, denn erstens hat man für wertlose lästige Beimengungen zu zahlen, und zweitens rufen solche Beimengungen Verstopfungen in den Heizapparaten hervor. Man muß also den Gehalt von solchen Beimengungen in Naphthareslduen bestimmen und das Gewicht derselben von der gekauften Gesamtmenge in Abzug bringen. Nach der Vorschrift der russischen Eisenbahnverwaltung (1897) geschieht das folgendermaßen: Eine abgewogene Menge von Residuen

[1]) Neuerdings schlug Herr Wielezinsky zur Wasserbestimmung die Methode der Zentrifugierung vor. Diese Methode scheint auf alle Öle anwendbar zu sein. Daß sie rasch zum Ziele führt, versteht sich von selbst.

wird mit Benzin entsprechend verdünnt und abfiltriert (durch ein Papierfilter). Der Rückstand wird verbrannt und eingeäschert. Das Gewicht der Asche darf im Maximum 0,5 Proz. vom Gewichte der untersuchten Residuen betragen.

Zweites Kapitel.

Das spezifische Gewicht und der Ausdehnungskoeffizient der Naphtha und ihrer Produkte.

Das spezifische Gewicht der Rohnaphtha

ist für ein und dieselbe Naphthasorte stets charakteristisch: ein hohes spezifisches Gewicht weist darauf hin, daß der Benzin- bzw. Kerosin-

Nr.	Fundort	Spez. Gewicht		Ausdehnungskoeffizient
		0° C	50° C	
1.	Westvirginien (White Oak) . . .	0,873	0,853	0,000 46
2.	„ (Burning Spring) .	0,841	0,808	0,000 81
3.	Pennsylvanien[1]) (Oil creek)	0,816	0,784	0,000 82
4.	Kanada (de Vest)	0,870	0,851	0,000 44
5.	Burma (Rangun)	0,892	0,861	0,000 72
6.	Rußland (Baku)	0,954	0,920	0,000 71
7.	Ostgalizien	0,870	0,836	0,000 81
8.	Westgalizien	0,855	0,852	0,000 77
9.	Rumänien (Plojesti I)	0,862	0,829	0,000 80
10.	„ („ II)	0,901	0,869	0,000 73
11.	Italien (Parma, Neviano de Rossi)	0,809	0,772	0,000 96
12.	Hannover (Oberg)	0,944	0,914	0,000 66
13.	Elsaß[2]) (Pechelbronn)	0,912	0,880	0,000 73
14.	Frankreich (St. Gabian)	0,894	0,861	0,000 69
15.	Insel Zante	0,952	0,921	0,000 67

gehalt derselben gering ist, was auf eine Verwitterung oder stattgehabte Destillation zurückzuführen ist. Im letzten Falle ist eine Beimengung von Masut vorhanden. — Auch entspricht gewöhnlich jedem Fundorte ein bestimmtes durchschnittliches spezifisches Gewicht, wie man aus vorstehender von Gintl aufgestellter Tabelle ersieht. Diese Tabelle habe ich dem Höferschen Werke „Das Erdöl und seine Verwandten“ entnommen.

---

[1]) Nach meinen Untersuchungen ist das spezifische Gewicht der pennsylvanischen Naphtha 0,8088 bei 18° C.

[2]) In der Literatur liegen noch Angaben vor über die Naphtha vom Dorfe Schwabweiler, 6 km von Pechelbronn entfernt:

1. Spez. Gewicht 0,861; Ausdehnungskoeffizient 0,000 358
2. „ „ 0,829; „ 0,000 843.

Diese Daten gehören St. Cl. Deville.

Nr.	Fundort, Bezirk usw.	Spezifisches Gewicht	Analytiker	Anmerkungen
	Distrikt Baku[1]).			
1.	Balachany (12 km von Baku)	0,8660—0,8770 (15° C)	Charitschkoff	Die Grenze ist der Schlammvulkan Bog-Boga.
2.	Bibi-Eybath	0,8585—0,8605 (15° C)	„	
3.	Binagady	0,913 (15° C)	Nastjukoff	Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1905, Nr. 1.
4.	Surachany	0,7790 (18° C)	Rakusin	Die leichteste und hellste Naphtha.
	Transkaukasien.			
5.	Geran oder Naphthalan, Gouv. Elisawetpol	0,9500—0,9600 (17,5° C)	Charitschkoff	Goudronartig[2]).
6.	Naphthluga, Gouv. Tiflis	0,8900—0,9000 (15° C)	Bazewitsch	
7.	Bezirk Ssignach a. d. Jor „Minsany"	0,8800—0,9100 (15° C)	Beilstein u. Kurbatoff	
8.	Bezirk Scharopa, Gouv. Kutaijs	0,9300—0,935	Struve	Goudronartig.
	Östlicher Kaukasus.			
9.	Chidersindy, 89 km von Baku	0,9400—0,9540 (15° C)	Charitschkoff	Goudronartig, Ausflußdauer 800 Sek. bei 50° C.
	„ II (Schurf Nr. 3)	0,9190 (15° C)	„	22 Proz. Kerosin (0,825).
	„ III (Schurf Nr. 2)	0,9056 (15° C)	„	30 „ „ (0,827).
10.	Kiljasy	0,8272 (15° C)	„	Beginn des Siedens 80° C, Paraffinfrei 0,36 Proz.
11.	Kubinscher Fundort[3])	0,81465 (15° C)	Akunjanz	Wurde fast gleichzeitig auch von Charitschkoff untersucht.
12.	Anapa[4]) (Umgegend)	0,8153—0,8171 (15° C)	Rakusin	Sehr leichte, benzin- u. kerosinreiche Naphtha.
13.	Bezirk Kaitago-Tabassaran	0,9056—0,9135 (15° C)	Charitschkoff	Unweit vom Dorfe Berekey.
14.	Derbent	0,9056 (15° C)	„	
	Transkaspisches Gebiet			

Nr.	Fundort	Spez. Gew.	Temp.	Beobachter	Bemerkungen
17.	[illegible]	0,8818	(18° C)	Charitschkoff	analog d. tschelekenschen Naphtha.
	Nördlicher Kaukasus und benachbarte Distrikte.				
18.	Petrowsk	0,9502	(15° C)	A. Lidoff	Nach Bulgakow 2 Sorten: leichte N. 0,850 und schwere 0,900.
19.	Grosny	0,8707	(15° C)	Rakusin	
20.	Taman	0,7550—0,8150	(15° C)	Konschin	Es gibt auch eine schwere Sorte 0,950, teerartig.
21.	Schirwanskaja Stanitza	0,8515	(15° C)	Doroschenko	
22.	Chadijanskaja „	0,8790	(17° C)	„	
23.	Nephtjanaja „	0,9480	(17° C)	„	Goudronartig.
24.	Kudako[6])	0,8500—0,8700	(15° C)	Charitschkoff	Von Salzwasser begleitet, welches fast gar keine Naphthensäuren enthält.
	Halbinsel Krym.				
25.	Kop-Koptschegen	0,9030—0,9040	(15° C)	Potylitzin	
26.	Tschengeleck	0,8540—0,8870	(15° C)	„	
	Europäisches Rußland.				
27.	Uchta in der Nähe von Petschora[7])	0,882	(15° C)	von Wangel	Soll zu den Zeiten Peters des Großen bekannt gewesen sein.
	„ „ „ „ „ „	0,923	(18° C)	Bockljewsky	Beginn des Siedens 65° C, paraffinfrei.
	Insel Ssachalin.				
28.	Ssachalin, Tal Allas	0,899	(17,5° C)	L. Bazewitsch	Literatur: Werke von Charitschkoff, Platonoff u. a.
29.	Ssachalin, bei der Bucht Ny	0,895	(17° C)	Ingenieur Kleye	
30.	Ssachalin, am Fluß Nutowo	0,9050—0,9250	(15° C)	„	

[1]) Auch in der Umgegend von Schemacha findet man eine schwere Naphtha, spez. Gew. = 0,940. Aber seit dem letzten Erdbeben finden dort keine Arbeiten mehr statt. — [2]) Erstarrt bei — 20° C, Ausflußdauer in Englers Viskosimeter = 830 Sek. bei 50° C. — [3]) Die Naphtha aus diesem Fundorte ist ein völliges Analogon der pennsylvanischen. Die genaue geographische Lage des Fundortes dieser wertvollen Naphtha wird geheim gehalten. — [4]) Unweit von der deutschen Kolonie Michaelsfeld. — [5]) Es gibt auch eine zweite Naphthasorte auf Tscheleken, welche nur 1 Proz. Paraffin enthält. Die in der Tabelle erwähnte Sorte wird schon bei + 9° salbenartig und erstarrt bei + 2° C. Beginn des Siedens 169° C. — [6]) Nach der Zusammensetzung ist die kudakosche Naphtha analog der grosnyschen. Dasselbe gilt auch von der uchtinschen Naphtha. — [7]) Gehört dem Devon an. (Höfer, S. 99.)

Da Rußland und Amerika etwa 92 Proz. der gesamten Weltproduktion an Naphtha liefern, da ferner die Zahl der exploitierbaren Fundorte speziell in Rußland immer größer wird, und an der Untersuchung derselben immer mehr gearbeitet wird, so möchte ich mir gestatten: 1. die neuere Klassifikation der Naphtha sämtlicher Fundorte der Erde hier vorzuführen und zwar nach der chemischen Zusammensetzung und 2. eine Aufzählung der wichtigsten Fundorte Rußlands zu machen.

K. W. Charitschkoff modifiziert die bekannte Peckhamsche Klassifikation folgendermaßen:

1. Paraffinhaltige Naphtha (Warrenit).
2. Schwefelhaltige „ (Maberyt[1]).
3. Paraffinfreie „ (Markownikit[1]).
4. Stickstoffhaltige „ (Werturanit).
5. Sauerstoffhaltige „ (Kaukasit).

Letztere Art der Naphtha ist im Kaukasus besonders verbreitet (Grosny, Taman, Anapa, Dagestan, Krym).

Während schwefelhaltige Naphtha besonders für amerikanische Fundorte charakteristisch ist, sind einzelne Naphthaklassen auch in den verschiedenen Fundorten Rußlands vertreten (s. Tabelle S. 10 u. 11).

Die Daten dieser Tabelle mit Ausnahme meiner eigenen und einiger anderer Daten sind dem klassischen Werke von Charitschkoff „Die Zusammensetzung und technischen Eigenschaften der Naphthasorten russischer Fundorte“ entnommen.

Der technische Wert einiger der erwähnten Erdöle ist aus einer Zusammenstellung im Anhange zu ersehen.

In letzter Zeit entwickelte sich eine Industrie auch auf den Inseln Borneo, Java und Sumatra, und möchte ich die obigen Daten auch durch diese ergänzen:

Nr.	Fundort, Bezirk usw.	Spez. Gewicht	Analytiker	Anmerkungen
	Insel Borneo.			
1.	Sanga-Sanga . . .	0,980 (15° C)	A. Ragosin	Schwere Naphtha.
2.	„ „ . . .	0,862 (15° C)	„	Leichte Naphtha; 18,5 Proz. Benzin.
	Insel Java.			
3.	Rembang	0,923 (0° C)	Baumhauer	Stickstofffrei.

Wie schon gesagt, verwittert die Rohnaphtha sehr leicht, verliert an wertvollen flüchtigen Bestandteilen, welch letztere die Luft der Umgebung belästigen. Hierbei ändert sich das spezifische Gewicht, zugleich

[1]) So ist den genannten Gelehrten noch bei ihrem Leben gewissermaßen ein Denkmal gestellt, in dem ihre Namen durch mineralogische Benennungen verewigt sind. (Markownikoff starb in Moskau am 29. Januar 1904.)

aber auch der Entflammungspunkt der Naphtha. Es ist deshalb die Rohnaphtha stets nach dem spezifischen Gewicht und Entflammungspunkt [1]) zu kaufen. Eingehend werden wir darauf im Kap. III zurückkommen.

Das spezifische Gewicht des Masuts (Naphtharückstände) ist neben dem Entflammungspunkte desselben für den Wert der Ware maßgebend. Der Entflammungspunkt oder eine Destillationsprobe müssen stets berücksichtigt werden, denn ein und dasselbe spezifische Gewicht kann als arithmetisches Mittel der verschiedensten Größen auftreten. Man versteht unter Masut im Handel den jeweiligen Rückstand, der im Kessel nach Abdestillieren des Kerosins zurückbleibt. Die erwähnten zwei Nachproben werden in zweifelhaften Fällen die richtige Antwort geben.

Über das spezifische Gewicht und den Entflammungspunkt des Masuts gelten folgende Vorschriften:

	Spezifisches Gewicht	Entflammungspunkt
Vorschrift der russischen Staatseisenbahnen	max. 0,912 (17,5° C)	70° C bis 150° C
Vorschrift der St. Petersburger Kommission	0,910—0,915 (15° C)	130° C im Apparat von Brenken

Inwiefern die Forderung eines bestimmten Entflammungspunktes für Masut aus Sicherheitsgründen gegen Feuersgefahr stichhaltig ist, darüber werden wir an anderer Stelle sprechen.

Die zwei verbreitetsten Masutsorten sind aus Baku und Grosny und von folgenden Eigenschaften:

	Spez. Gewicht	Ausdehnungskoeffizient	Entflammungspunkt
Masut aus Bakuscher Naphtha . .	0,9030 (15° C)	0,000 631	85° C
„ „ Grosnyscher Naphtha .	0,9321 (15° C)	0,000 55 bis 0,000 64	130° C

Das spezifische Gewicht der Destillationsprodukte des Erdöles ist für jedes einzelne Produkt neben anderen Ergänzungsproben bei der Beurteilung von Wichtigkeit. — Besonders wichtig ist aber derselbe

[1]) Steigt der Flammpunkt der Rohnaphtha über 70° C, so wird sie schon als Masut (Osjernaja Neft) betrachtet.

bei der Kontrolle des Destillationsprozesses, bei welchem Thermometer aus bekannten Gründen unanwendbar sind.

Die Destillate werden gerade nach dem spezifischen Gewichte aufgefangen und zwar in folgender Reihenfolge:

Destillate der Bakuer Naphtha	Spez. Gewicht bei 15° C
Benzin	Vom Anfange bis 0,784
Kerosin	0,784—0,864 [1])
Solaröl (Surrogat)	0,864—0,892
Spindelöl	0,892—0,900
Maschinenöl	0,900—0,923
Goudron (Rückstand nach dem Abdestillieren von Maschinenöl)	0,935 und darüber
Masut (Rückstand nach dem Abdestillieren von Kerosin)	0,912

Bei verschiedener Kombinierung der Destillate lassen sich die den verschiedensten Anforderungen der Praxis entsprechenden Produkte darstellen. Die Zahl derselben ist so groß, daß es bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine passende Nomenklatur für sie zu finden. Die Nomenklatur der Bakuer Kommission scheint die Frage gewissermaßen geregelt zu haben, und wurde sogar von der russischen Accisebehörde sanktioniert. Jedoch hört man Einwendungen gegen dieselben, besonders von solch einer hervorragenden Autorität wie Charitschkoff.

Je nach der Konsistenz werden wir folgende Naphthaprodukte (und Öle überhaupt) unterscheiden:

1. Flüssige Produkte von Petroleumäther bis zum Maschinenöl;
2. halbflüssige und salbenartige Produkte, wie Goudron, Sebonaphth, pharmazeutische Vaselinsalben usw. und
3. feste Produkte, wie Paraffin, Ceresin, Ozokerit usw.

Von den gasförmigen Erdölprodukten völlig abzusehen scheint nicht ganz richtig zu sein, denn sowohl die Natur als die Technik liefern uns solche. Die gasförmigen Erdölbildungen in der Natur sind am Kaukasus und auch in anderen Gegenden ziemlich verbreitet (Erdgas, natürliches Gas der Schlammvulkane usw.). Was nun die gasförmigen Erdölprodukte der Technik anbetrifft, so genügt es, nur des Leuchtgases aus Naphtha zu erwähnen [2]).

[1]) Bei der Verarbeitung von normalem Bakuer Rohöl wird gewöhnlich noch eine Zwischenfraktion 0,856—0,864 aufgefangen, welche für Kerosin zu schwer, für Solaröl aber zu leicht ist. Diese Fraktion, „Gasöl" genannt, ist schwer zu verwerten und wird unrationeller Weise weiteren Rohölportionen behufs Rektifikation zugesetzt.

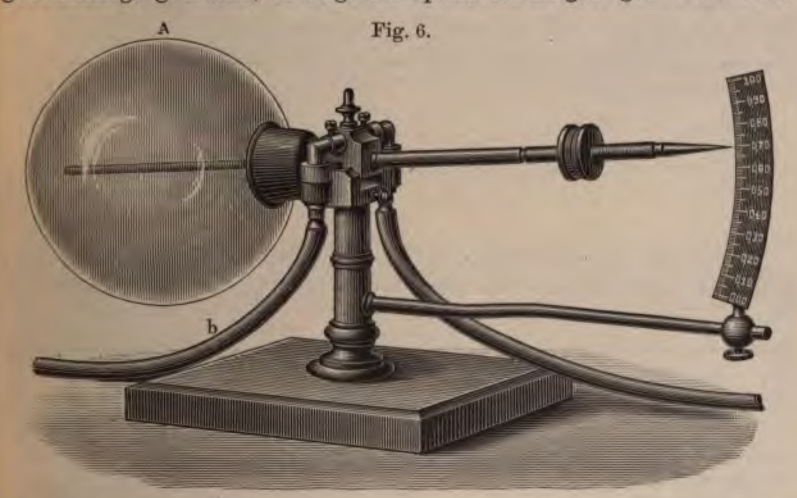
[2]) Im großen Maßstabe wird auch Gas aus Residuen in den Umgegenden von Baku (Balachany usw.) dargestellt, unter anderem nach dem Verfahren von Lasareff. Hier wird das Gas hauptsächlich zum Betreiben der Gas-

Mit Bezug auf das Gesagte werden wir auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von gasförmigen Erdölprodukten mit in unsere Betrachtungen ziehen:

Die Gaswage von Friedrich Lux und das spezifische Gewicht von gasförmigen Produkten.

Dieses in den gasanalytischen Laboratorien weit verbreitete Instrument (Fig. 6) besteht im wesentlichen aus einem Kugelgefäß, das von einem Hebelarme getragen wird. Wird das leere Instrument in die Gleichgewichtslage gebracht, so zeigt die Spitze des Zeigers genau die Stelle

Fig. 6.



0,0 an. Es läßt sich das durch entsprechendes Verstellen der in wagerechter Richtung verschiebbaren, am Mittelkörper angebrachten Regulierschraube erreichen. Die Anordnung des Hebels ist so getroffen, daß es möglich wird, das zu untersuchende Gas durch die Achse hindurch durch ein Röhrchen in die Kugel zu führen, während ein zweites Röhrchen das Gas abführt. Bei einem Druck von etwa 25 mm Wassersäule ist die Luft aus dem Kugelgefäß binnen 2 bis 3 Minuten ausgetrieben, während nach etwa 5 Minuten der Apparat mit reinem Gas gefüllt erscheint. Die Wage kommt aus der Gleichgewichtslage heraus, und um nun dieselbe wieder ins Gleichgewicht zu bringen, muß der Reiter in die entsprechende Einkerbung des Hebelarmes gebracht werden. Die Spitze des Zeigers gibt dann an der bogenförmigen Skala direkt das spezifische Gewicht des Gases an.

Will man den Einfluß eines jeden Bestandteiles auf das spezifische Gewicht des Gasgemisches studieren, so kann das derart geschehen, daß

motoren (für Erdölpumpen) dargestellt; an gutem Speisewasser für Dampfkessel fehlt es hier, und war man gezwungen, die Gasmotoren einzuführen.

man zunächst den betreffenden Bestandteil in einem passenden Absorptionsapparate fortschafft und dann das spezifische Gewicht von neuem bestimmt. Ein Absorptionsapparat nach Orsat läßt sich zu diesem Zwecke mit der Luxschen Gaswage recht gut kombinieren. Ferner hat Lux eine Wage konstruiert, die mit zwei Kugeln versehen ist und die Quantität eines Bestandteiles in einem Gasgemenge direkt abzulesen gestattet[1]).

Zum Schutz von Staub, Wind usw. wird die Wage in einem Glasschrank montiert. Der Umgang mit der Wage ist dem einer chemischen ähnlich.

Das Leuchtgas aus Erdöl hat ein spezifisches Gewicht = 0,815 (auf Luft bezogen) bei folgender Zusammensetzung[2]):

Kohlenwasserstoffe		CO	H	CO_2	N	Summe
schwere Proz.	leichte Proz.	Proz.	Proz.	Proz.		Proz.
28	55	9	6	2	—	100

Was nun das spezifische Gewicht des Naturgases aus Schlammvulkanen anbetrifft, so hat Charitschkoff[3]) einige Gase untersucht. Seine Daten sind folgende:

	Nr.	Spez. Gewicht	Anmerkungen
Erdgase aus Schlammvulkanen bei Baladjary (Kaukasus)	1.	0,563	$T = 21{,}5^{0}$ C; $H = 750{,}6$ mm
	2.	0,760	$T = 17^{0}$ C; $H = 750$ mm
	3.	0,627	$T = 17^{0}$ C; $H = 750$ mm

Von der chemischen Zusammensetzung des Naturgases wird später die Rede sein.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von flüssigen Produkten

geschieht je nach der vorhandenen Flüssigkeitsmenge, je nach der Farbe und Zähigkeit der Flüssigkeit und je nach dem verlangten Genauigkeitsgrade mit Hilfe von Aräometern, hydrostatischen Wagen und Pyknometern. Bevor wir jedoch auf die einzelnen Methoden eingehen, wollen wir den Begriff des spezifischen Gewichtes definieren: Die Bakuer Kommission[4]) beschloß unter dem spezifischen Gewichte einer Naphtha-

[1]) Walter Hempel, Gasanalytische Methoden, S. 236 (Braunschweig 1900).
[2]) Dormidontoff, Die Darstellung von Naphthawassergas, S. 38 (Ssaratoff 1903).
[3]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges., S. 1095 (1904).
[4]) Wörtliche Übersetzung.

flüssigkeit das Verhältnis vom Gewichte eines gegebenen Flüssigkeitsvolumens bei 15° C zum Gewichte desselben Wasservolumens bei 4° C. Diese Definition stimmt mit der der Kaiserlich Deutschen Normaleichungskommission überein.

Die Prüfung mit dem Aräometer

geschieht nach der Vorschrift der Bakuer Kommission, wie folgt:

Vorläufige Anzeigen:

1. Sowohl das Aräometer, als das zugehörige Thermometer sollen mittels des normalen Thermoaräometers geprüft werden.
2. Der Glaszylinder zum Füllen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit soll einen Durchmesser haben, mindestens viermal größer als der Durchmesser des breiteren Teiles vom Aräometer.
3. Die Aufstellung des Zylinders muß streng horizontal sein.
4. Die Ablesung der Daten am Aräometer geschieht nach dem unteren Meniskus.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes. Derselben wird eine Entwässerung vorausgeschickt, aber nur dann, wenn es sich um das spezifische Gewicht des wasserfreien Produktes handelt. Bei Rohnaphtha, Masut, Goudron usw. kommt es darauf nicht an. Dasselbe gilt von der Aufnahme einer Ware in einem Behälter überhaupt. Bei genaueren Proben, wie solche auf der Fabrik oder für wissenschaftliche Zwecke vorkommen, wird die Flüssigkeit entwässert, und zwar durch Ausschütteln mit Kochsalz oder wie auf S. 7 angegeben wurde. Das Ausschütteln dauert 5 Minuten, wonach man nicht minder als 1 Stunde stehen läßt. — Die abgestandene, völlig entwässerte Flüssigkeit wird in den Glaszylinder gegossen und noch $1/2$ Stunde stehen gelassen. Während dieser Zeit scheiden sich die Luftbläschen aus, und die Flüssigkeit nimmt die Temperatur der umgebenden Luft an. Alsdann wird das Thermoaräometer vorsichtig in die Flüssigkeit[1]) hineingebracht, und die Angaben beider Skalen erst dann beobachtet und notiert, wenn die Temperatur an der Thermometerskala konstant bleibt. Ist die Temperatur höher oder niedriger als 15° C, d. h. als die Normaltemperatur, so wird eine Korrektur vorgenommen, über die später die Rede sein wird.

Als Meßinstrumente sollen vernünftigerweise nur Thermoaräometer angewandt werden, deren Aräometerskala eine Teilung nach dem spezifischen Gewichte trägt. Spezielle Oleometer, Aräometer nach Baumé oder andere willkürliche Einteilung tragende Instrumente sollen nie gebraucht werden. Für dunkle Flüssigkeiten benutzt man gewöhnlich Spindeln mit Thermometerskala am schmalen Teile des

[1]) Zur Probe sind etwa 500 ccm erforderlich.

Thermoaräometers, d. h. oben angebracht. Bei Aräometern für helle Flüssigkeiten kann die Thermometerskala am breiten Teile des Apparates, d. h. unten, angebracht sein. Letztere Anordnung ist die richtigere, da das Thermometer dann die wirkliche Flüssigkeitstemperatur angibt. Ragt aber die Thermometerskala aus der Flüssigkeit hervor, dann muß eine Korrektur eben an diesem Teile der Skala vorgenommen werden, da dieser Teil von der Temperatur der Luft beeinflußt wird. In beiden Fällen, d. h. bei Aräometern mit oberer oder unterer Thermometerskala, soll letztere die Temperaturen [1]) anzeigen, die den klimatischen Verhältnissen des Landes entsprechen. Denn bei Aufnahme einer Ware in Behältern im Freien kommt es auf das spezifische Gewicht bei der Temperatur der Beobachtung und nicht der Normaltemperatur an. Die Beobachtung kann aber, je nach der Jahreszeit, bei verschiedener Temperatur [2]) geschehen.

Wegen der Billigkeit der Anschaffung und Leichtigkeit der Handhabung sind die Thermoaräometer wohl die verbreitetsten Instrumente für Dichtigkeitsmessungen, vorausgesetzt, daß sie richtig konstruiert sind. Es soll deshalb kein Aräometer ohne Bescheinigung der Eichungskommission gekauft werden. Der Ausdehnungskoeffizient der Naphthaprodukte ist, wie wir später sehen werden, sehr bedeutend; das Gewicht der Cubikeinheit steigt also mit dem spezifischen Gewichte auch recht beträchtlich, und da Naphtha, Masut, Kerosin usw. Massenprodukte sind, so zieht jede Ungenauigkeit in der Dichtigkeitsmessung bedeutende Gewichtsdifferenzen nach sich. — Sollte es unmöglich sein, ein geeichtes Thermoaräometer sich anzuschaffen, so kann die Kontrolle der beiden Skalen des Thermoaräometers im Laboratorium vorgenommen werden.

Die Prüfung der Thermoaräometer auf ihre Richtigkeit

kann, wie gesagt, nach den Regeln der Kaiserlich Deutschen Normaleichungskommission geschehen, die allerdings mancher Ergänzungen im Sinne des bereits Gesagten bedürfen [3]). Zum Vergleich der Aräometer können dienen: 1. genaue hydrostatische Wagen, wie die von Westphal oder Sartorius; 2. genaue chemische Wagen und 3. genaue Normalaräometer, während die Thermometer mit dem genauen Normalthermometer verglichen werden. Auch kann zur Kontrolle der Aräo-

[1]) Manche Fabriken tragen an der Thermometerskala Teilungen von — 30 bis + 50° C ein.

[2]) Die Thermometerskala soll nach Celsius sein. — Bei Anwendung anderer Thermometer oder anderer Normaltemperaturen als 15° C kommt man oft auf bedeutende Zahlendifferenzen und daraus folgende Mißverständnisse, die nur von sachkundiger Seite zu beseitigen sind.

[3]) Diesen Regeln liegen wahrscheinlich amerikanische Naphthaprodukte zugrunde, da zu ihnen gehören: „Tafeln zur Ermittelung der Dichte amerikanischem Petroleum und deren Produkten" mittels des „Thermometers" (Berlin, Julius Springer, 1892. 90 S.).

erskala eine mit einem genauen Instrumente geprüfte Normalflüssig-
dienen, vorausgesetzt, daß sie regelrecht gewählt wurde, d. h. von
stanter Dichte ist, also keine flüchtigen Bestandteile enthält. — Wie
agt, kommt es bei Dichtigkeitsmessungen sogar in der Technik sehr
t die dritte Dezimale an. Betrachtet man z. B., daß alles Spindelöl
ıerhalb 0,008 überdestilliert (0,892 bis 0,900), so sieht man, von
lcher Wichtigkeit das spezifische Gewicht bei der Kontrolle des
estillationsprozesses ist. Aber auch bei der Feststellung eines Flüssig-
eitsquantums in einem Behälter ist diese Bedeutung nicht kleiner.
ndessen kommen in der Praxis Aräometer vor, die nicht nur dimen-
ionell, oder irgend wie anders, den Eichungsregeln nicht entsprechen,
ondern geradezu falsch eingeteilt sind und Abweichungen bis 0,004
ufweisen [1]). Solche Aräometer sind ohne weiteres aufzugeben. Die
zulässigen Abweichungen von den Normen sind, wie bekannt, die fol-
genden:

Für die Aräometerskala.

Für Kerosinaräometer (auch Benzin)	$\pm$ 0,0005
„ Masutaräometer (auch Mineralöle)	$\pm$ 0,001

Für die Thermometerskala.

Für Thermometer mit Teilungen in ganze Grade	$\pm$ 0,4° C
„ „ „ „ „ halbe „	$\pm$ 0,2° C

Im übrigen sei auf die erwähnten Regeln der Kaiserlichen Normal-
chungskommission hingewiesen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels der hydrostatischen Wagen.

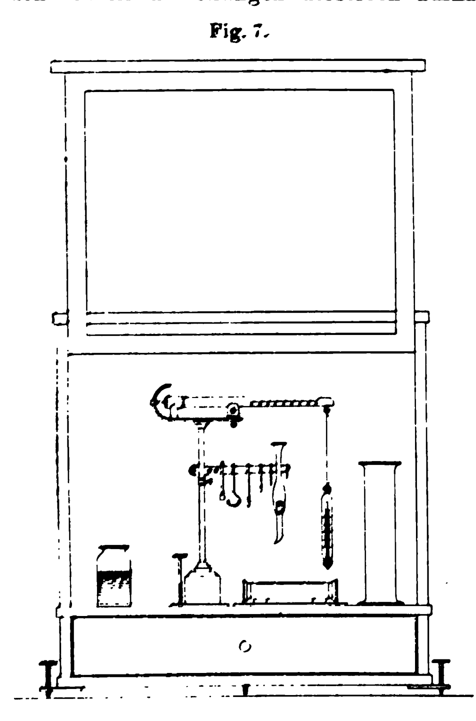
Die hydrostatische Wage von G. Westphal in Celle.

Die Wage von Westphal unterscheidet sich von den gewöhnlichen
agen dadurch, daß die Hebelarme derselben nach der Länge und der
asse verschieden sind. Am Ende des langen Armes, welcher dem
wichte nach leichter ist und in 10 gleiche Teile geteilt ist, wird ein
äsernes Thermometer auf einem dünnen Platindraht aufgehängt. Das
wicht dieses Schwimmers wird so gewählt, daß die Wage an der Luft
Gleichgewichte bleibt. Die Dichtigkeitsmessung mittels dieser Wage
ruht auf dem Archimedischen Prinzip. Wird nämlich der Schwimmer
die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, so wird das Gleichgewicht
r Wage unterbrochen und kann nur durch Zusatz von Gewichten auf
n langen Arm wieder hergestellt werden. Dieses Gewicht gibt ohne
eiteres das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, auf
asser bezogen, an. Die Möglichkeit solch einer direkten Bestimmung

[1]) ... einer Gerichtsverhandlung fand ich vor einigen
...ter als Ursache der großen Gewichtsdifferenz.

wird durch das der Wage zugrunde liegende Reitersystem gegeben Der Westphalsche Gewichtssatz besteht aus haken- oder reiterförmigen Gewichten, die man entweder am Ende des langen Armes oder an den einzelnen Teilungen derselben aufhängen kann, da jede Balkenteilung einen Schnitt trägt. Gewöhnlich ist die Zahl der Haken = 4, entsprechend den vier Dezimalstellen, bis auf welche die Wage genau arbeitet [1]). Der große Reiter und das ihm gleichwägende Gewicht sind ebenfalls hakenförmig, müssen gleich sein, und haben jeder für sich das Gewicht des Wasservolumens bei 4° C welches gleich ist dem Volumen des Schwimmers. Mithin kann ihr Gewicht = 1 angenommen werden. Die anderen drei Reiter haben ein Gewicht, welches 10-, 100- und 1000mal kleiner ist als das des großen Reiters. Wird nun letzterer auf irgend eine Teilung des großen Hebelarmes angebracht, so übt er einen 10mal kleineren Druck aus als am Ende des Armes. Haben z. B. bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit die Reiter folgende Stellen einnehmen müssen: der große Reiter die Stelle 9, der nächstfolgende erwies sich als überflüssig, der dritte die Stelle 1 und der vierte die Stelle 5, so ist das gesuchte spezifische Gewicht bei der Temperatur der Beobachtung = 0,9015.

Fig. 7.



Für zähe Flüssigkeiten von hoher Viskosität eignet sich die Wage nicht. Das Gewicht des kurzen Hebelarmes vermag dann nicht den Flüssigkeitswiderstand zu überwinden, und man kommt auf große Fehler, sowie unnützen Zeitverlust. Es ist überhaupt die Genauigkeit der Wage desto größer, je kleiner die Adhäsion der zu untersuchenden Flüssigkeit.

---

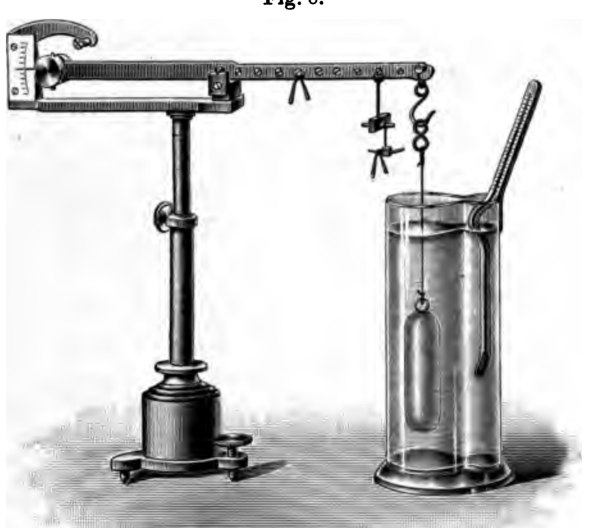
[1]) Die Reiter für 0,001 und 0,0001 werden aus Platindraht hergestellt und ist es nützlich, ein Paar solcher Reiter im Vorrat zu haben. Auch hält man gewöhnlich einen Platindraht zum Aufhängen des Schwimmers vorrätig.

In allen übrigen Fällen und bei guter Schonung der Wage in allen ihren Teilen arbeitet sie durchaus exakt und braucht jahrelang nicht die geringste Reparatur. Man stellt die Wage wie eine chemische Wage in einem Glasschranke streng horizontal auf (Fig. 7) und geht mit ihr sorgfältig um. Geringe Abweichungen von der Horizontale werden durch entsprechende Drehung der Fußschraube des Stativs beseitigt.

Der einzige Übelstand der Wage ist der, daß man bei dunkeln Flüssigkeiten nicht ganz genau die Temperatur ablesen kann; man muß nämlich das Thermometer auf kurze Zeit aus der Flüssigkeit herausnehmen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes sind mindestens 60 bis 70 ccm Flüssigkeit notwendig, was bei kostbaren Flüssigkeiten und

Fig. 8.



überhaupt nicht immer erreichbar ist. Aus diesen Rücksichten hat Westphal ein anderes Modell für kleine Flüssigkeitsmengen konstruiert, welches Pyknometer usw. überflüssig machen könnte. Leider aber arbeiten diese Wagen nur bis zur dritten Dezimale genau. Eine Vervollständigung der Wage in dieser Richtung wäre sehr wünschenswert, da zur Probe etwa 8 ccm der Flüssigkeit ausreichen.

Die hydrostatische Wage von F. Sartorius in Göttingen.

Den Wagen von Westphal und Sartorius liegt, wie man aus den Fig. 7 und 8 ersieht, dasselbe Prinzip zugrunde. Es sind nur kleine Konstruktionsunterschiede, deren Wertschätzung dem Chemiker jedesmal

anzeigen, welcher der beiden Wagen der Vorzug zu geben wäre [1]. Diese Unterschiede sind aus den Zeichnungen wohl besser als aus jeder Beschreibung ersichtlich. Bei derselben Genauigkeit, wie die Westphalsche Wage, hat die von Sartorius folgende Vorzüge: 1. läßt sich die Gleichgewichtslage, d. h. der Nullpunkt, besser beobachten, weil die Spitze des kurzen Hebelarmes sich auf einer Skala bewegt, und 2. läßt sich die Temperatur der Beobachtung leicht ablesen, ohne das Thermometer aus der Flüssigkeit herausnehmen zu müssen [2].

Was nun das notwendige Flüssigkeitsquantum anbetrifft, so ist dasselbe noch größer als bei der Westphalschen Wage und beträgt gegen 125 ccm, welches Volumen zur Füllung des Doppelzylinders notwendig ist.

Es sei schließlich bemerkt, daß bei gewisser Anordnung diese Wage zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festen Körpern ebenfalls geeignet ist.

Das spezifische Gewicht von dickflüssigen, halbflüssigen und salbenartigen Substanzen.

Wir haben schon gesehen, daß bei dickflüssigen Substanzen die hydrostatischen Wagen nicht anwendbar sind. Dasselbe gilt auch von den Aräometern. Man hat in diesen Fällen nach anderen Methoden zu greifen, und zwar: 1. nach der Methode der Mischung, 2. der breithalsigen Pyknometer und 3. der Methode des Erwärmens.

Die Methode der Mischung

beruht darauf, daß das spezifische Gewicht eines Gemisches von zwei gleichen Flüssigkeitsvolumina dem arithmetischen Mittel der spezifischen Gewichte der komponierenden Flüssigkeiten gleich ist. Mischt man daher ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Benzin oder Kerosin und bezeichnet:

das spezifische Gewicht des Benzins oder Kerosins durch d_1,
" " " " Gemisches durch d_2,
" " " der zu untersuchenden Flüssigkeit durch D,

so hat man folgende Beziehung:

$$d_2 = \frac{d_1 + D}{2},$$

woraus

$$D = 2\,d_2 - d_1.$$

---

[1] Es versteht sich von selbst, daß die Wage von Sartorius analog den chemischen Wagen und der von Westphal aufgestellt wird (s. v. S.). Eine jedesmalige Aufstellung und Auseinandernehmen der Wagen kann nur dem Reisekontrolleur, aber nicht dem Laboratoriumschemiker notwendig werden.

[2] Streng genommen, ist der Westphalsche Thermometerkörper richtiger eingerichtet als der von Sartorius, bei dem eine Korrektur auf den

Das so ermittelte spezifische Gewicht ist selbstverständlich auf die Normaltemperatur 15° C zu korrigieren, worauf wir noch später zurückkommen werden. Die beim Zusammenmischen der Mineralöle eintretende Volumenverminderung ist, nach den Beobachtungen von Huchmann, verschwindend klein und kann vernachlässigt werden.

Das Pyknometer von Gintl

ist für dicke und zähe Flüssigkeiten, Salben usw. sehr geeignet. Seine Konstruktion ist aus der Zeichnung ersichtlich (Fig. 9). Es besteht also aus einem Gläschen, dessen Durchmesser etwa 8 mm, und dessen Höhe etwa 20 mm beträgt. Das Gläschen wird mit der zu untersuchenden Substanz (geschmolzen oder erwärmt) gefüllt, und zwar mit einer Kuppe über den obersten Rand des Gläschens. Der Glasdeckel besitzt eine eingeschliffene Rille, in die der Rand des Gläschens genau hineinpaßt. Das Pyknometer samt Deckel werden in den vergoldeten Klemmrahmen hineingebracht und mittels der Klemmschraube im Rahmen befestigt. Der durch die Bewegung der Schraube herausgepreßte Überschuß der Substanz wird mittels Fließpapier beseitigt, der ganze Apparat ebenso abgetrocknet und zuletzt mit einem in Petroläther getauchten Lappen von jeder Fettspur befreit. Zur Ermittelung des spezifischen Gewichtes einer Flüssigkeit hat man das Gewicht derselben im Volumen des gefüllten Pyknometers zu wissen und das Gewicht desselben Wasservolumens bei 4° C. Bezeichnet man erstere Größe durch Q_1 und letztere durch Q_2, so hat man, falls D_{t^0} das gesuchte spezifische Gewicht bei t^0 C bedeutet, $D_{t^0} = \frac{Q_1}{Q_2}$, welche Größe auf die Normaltemperatur 15° C zu reduzieren ist.

Fig. 9.



Bei genaueren Berechnungen bedient man sich der Formel

$$D_{t^0} = \frac{Q_1}{Q_2}(d - p) + p,$$

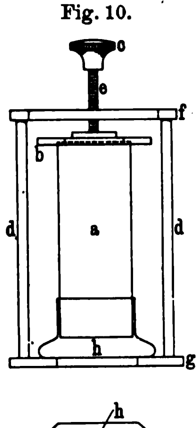
wo die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutungen haben: d die Dichte des Wassers bei der Temperatur t^0 C und p die Dichte der Luft bei derselben Temperatur und dem Barometerstande H, die im Mittel $= 0{,}0012$ ist.

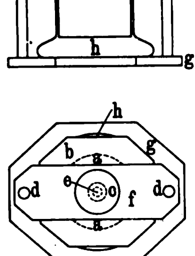
aus der Flüssigkeit herausragenden Teil der Thermometerskala vorzunehmen ist. Praktisch ist aber die Ablesung der Temperatur in der Sartoriusschen Wage leichter.

Das Pyknometer von Gintl-Rakusin.

Diese Abänderung hat hauptsächlich den Zweck, die Entle des Apparates womöglich zu erleichtern. Dieselbe geschieht schwerer, je dickflüssiger die Substanz, und ist bei Salben mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Entleert man den Aj mittels eines Glasstäbchens, so läuft man Gefahr, das Gläschen z

Fig. 10.





brechen; außerdem ist die Arbeit langwierig. leert man das Pyknometer durch Eintauchen warmes Wasserbad oder ein Schälchen mit Lösungsmittel, so verliert man gewöhnlicl Substanz, was nicht immer den Wünsche Chemikers entspricht. Aus diesen Rücks habe ich das Gläschen des Gintlschen Pyknoı durch ein breites Glasröhrchen ersetzt un Apparat die Anordnung nach Fig. 10 gegeben Entleerung geschieht dann einfach mittels Glasstäbchens ohne jeglichen Verlust an Sut

Bei gewisser Übung gelingt es sogar, den rat derart zu füllen, daß man mittels des Py meterröhrchens aus dem in einem pass Gläschen vorhandenen Fette Fettstäbcher men kann, die das ganze Röhrchen füllen. ist insofern von Wichtigkeit, als nach de kühlung der geschmolzenen Substanz im (schen Pyknometer eine gewisse Kontraktio tritt, der allerdings Rechnung getragen v muß. Durch Formen der Substanz mittels des Pyknometerröh wird der Kontraktion vorgebeugt; jedoch setzt diese Arbeit Übung voraus. — Die Buchstaben in der Zeichnung haben fo Bedeutungen: *a* Pyknometerröhrchen, *b* Glasdeckel, *c* Schraube *dfg* Klemmrahmen, *e* Schraubenspindel, *h* Glashülse, die in G schaft mit dem Röhrchen *a* das eigentliche Pyknometer bildet.

Die Arbeit geschieht genau wie bei dem Pyknometer von (Besonders geeignet ist die Abänderung für salbenartige Substanze pharmazeutische Vaseline, Sebonaphth usw.[1]). Daß die beiden] meter auch für flüssige Substanzen ihre volle Geltung haben, wohl kaum der Erwähnung.

Die Methode des Erwärmens.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes dickflüssiger Subs nach diesem Verfahren hat rein theoretisches Interesse, und au in beschränktem Maße. Das spezifische Gewicht muß bekanntli

---

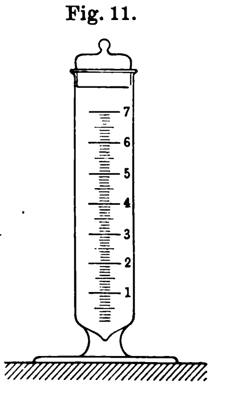
[1]) Auch ist es besonders für Kokosöl, Palmöl, ferner für Knocl Schweinefett usw. sehr geeignet.

die Normaltemperatur korrigiert werden, und diese Korrektur ist desto genauer, je weniger die Temperatur der Beobachtung von der Normaltemperatur abweicht. Indessen muß die zu untersuchende Flüssigkeit mindestens auf 40 bis 50° C erwärmt werden. Man sieht also, daß die Korrektur auf die Normaltemperatur gewisse Bedenken erregt; das Verfahren eignet sich vielmehr für Beobachtungen eben bei höheren Temperaturen bis auf 100° C oder zur Ermittelung des Ausdehnungskoeffizienten, sofern die zu untersuchenden Flüssigkeiten dabei keine Ausdünstungen geben, und kann entweder mittels des Aräometers oder mittels der hydrostatischen Wage ausgeführt werden. Letztere Methode ist wohl etwas umständlicher, aber bedeutend genauer. In beiden Fällen wird der Zylinder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit in ein Wasserbad mit siedendem Wasser gestellt oder auch in einen Thermostaten, falls es sich um automatische Regelung der Temperatur handelt. — Die Gewichte der Westphalschen Wage können auch so justiert werden, daß sie das spezifische Gewicht des Fettes, bezogen auf Wasser bei 100° C, angeben. — Im übrigen sei hier nur auf das bekannte Werk von Benedikt: „Die Analyse der Fette und Wachsarten", hingewiesen, wo das Verfahren sehr ausführlich beschrieben ist. Hier ist eine solche Beschreibung nicht am Platze, da in der Praxis, speziell des Naphthachemikers, davon sehr selten Gebrauch gemacht wird.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festen Fetten und Wachsarten.

Seit den Zeiten Bernhard von Cottas wird die flüssige Naphtha nur als Zwischenprodukt zwischen dem natürlichen Gas einerseits und dem festen Ozokerit und Asphalt andererseits betrachtet. Die Chemie dieser festen Kohlenwasserstoffe gehört also ebenfalls in die allgemeine Chemie der Naphtha. Indessen gibt es keine direkten Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von festen Fetten. Das Pyknometer von Gintl usw. ist vielmehr für feste und schmalzartige Fette bestimmt. Während für letztere, wie bereits erwähnt, das Gintlsche Pyknometer recht gut anwendbar ist, läßt sich dasselbe nicht von festen Fetten sagen. Läßt man dieselben in geschmolzenem Zustande im Pyknometer von Gintl erkalten, so treten die schon bekannten Übelstände hervor: die Kontraktion und die Schwierigkeit der Entleerung. Die in Fig. 11 abgebildete Vorrichtung gab mir bei der direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer Reihe von festen Fetten, wie Paraffin, Ceresin, Ziegenfett, Kakaobutter [1]) usw. recht gute

Fig. 11.



[1]) Überhaupt solche Fette, die beim Zerschneiden mit dem Messer einen gewissen Widerstand bieten.

Resultate. Die Arbeit geschieht, wie folgt: Bis zu einem gew
Volumen wird der Glaszylinder mit Alkohol von 60 bis 70
gefüllt, in dem die meisten Fette so gut wie unlöslich sind. I
untersuchende Substanz wird in bohnengroße Stücke geschnitten
einige Stücke im Gesamtgewicht von 1 bis 2 g vorsichtig von
Messerspitze in das Gefäß hineingebracht, wonach das Volumen w
abgelesen wird. Man wägt den Apparat zuerst mit Spiritus und
mit der Substanz, beide Male bei verschlossenem Stopfen; das Ge
und das beobachtete Volumen der Substanz ergeben nach Ausfüh
der üblichen Korrekturen das gesuchte spezifische Gewicht. — I
Variierung der Senkflüssigkeit läßt sich der Apparat auch
andere Substanzen anwenden, deren spezifisches Gewicht größer
kleiner als 1 ist.

Apparate zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes kle Flüssigkeitsmengen.

Für diese Zwecke dienen in erster Linie die Aräometer für k
Flüssigkeitsmengen (mit Thermometerskala). Dieselben arbeiten bi
die dritte Dezimale genau, verlangen aber Minimum 70 ccm Flüssig
während die Westphalsche Wage für kleine Flüssigkeitsmenge
derselben Genauigkeit bis zur dritten Dezimale
8 ccm von der zu untersuchenden Flüssigkeit verl
Zur Arbeit mit den Pyknometern von Gintl und Gi
Rakusin genügen nur 5 bis 6 ccm Substanz.

Fig. 12.

5cc.

Für Flüssigkeiten mittlerer Zähigkeit ist das Py
meter nach Fig. 12 sehr geeignet. Dasselbe wird in
schiedenen Größen geliefert, und ist die Größe von
am bequemsten. Der Inhalt versteht sich bei
Füllung bis zum Pfropfen, durch dessen Kapillar
Überschuß des Öles ausfließt.

Von den Pyknometern mit Thermometer[1]
besonders das von Regnault zu empfehlen, we
25 ccm der Substanz erfordert und in Fig. 13 in einer seiner
reichen Abänderungen dargestellt ist. Das Pyknometer ist in der H
habung sehr bequem.

Auf die Pyknometer von Ostwald, Sprengel, Brühl, Menc
jeff u. a. kann hier nicht näher eingegangen werden.

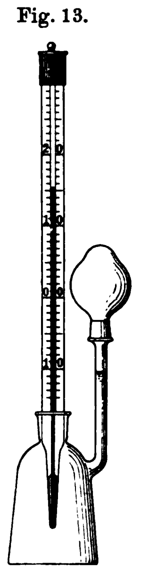
Der Ausdehnungskoeffizient der Mineralöle.

Wir haben im obigen die verschiedenen Methoden zur Bestim
des spezifischen Gewichtes von Mineralölen möglichst ausführlich
sprochen. Dieses geschah aus den schon bekannten Gründen der
sten Wichtigkeit dieser Konstante bei der Lösung der verschiede
Fragen auf dem Gebiete der Naphthaindustrie. Sowohl der Tech

[1]) Thermopyknometer.

s der Industrielle hat vor allem das spezifische Gewicht der Ware als ualitatives und quantitatives Kennzeichen derselben zu beachten. ber eben aus diesem Grunde muß das spezifische Gewicht mit aller Sicherheit ermittelt und auf eine gewisse Normaltemperatur bezogen werden, die, wie wir schon wissen, zu 15° C sowohl in Rußland, als auch im Deutschen Reiche gesetzt worden ist. Es ist klar, daß die in Frage stehende Korrektur mit dem **Ausdehnungskoeffizienten** der Öle identisch ist, welch letzterer nach den Beobachtungen verschiedener Forscher verschieden ist.

Fig. 13.



Huchmann stellte den Zusammenhang zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten, der Temperatur, dem Siedepunkte und der Zusammensetzung der Mineralöle fest. Nach **Huchmann** herrscht nämlich folgende Beziehung:

1. Mit steigendem Siedepunkte der Fraktionen nimmt ihr Ausdehnungskoeffizient ab, und
2. mit steigender Temperatur der Beobachtung nimmt der Ausdehnungskoeffizient ein und desselben Mineralöles zu, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Temperatur der Beobachtung t^0 °C	Spezifisches Gewicht bei t^0	Ausdehnungskoeffizient	Anmerkung
— 6,8	0,8873	0,000 614	Diese Daten sind an der Rohnaphtha aus Baku ermittelt
+ 0,4	0,8833	0,000 627	
+ 15	0,8737	0,000 627	
+ 50	0,8506	0,000 670	
+ 75	0,8333	0,000 700	

In Anwendung auf andere Mineralöle hat die Bakuer Kommission, die unter dem Vorsitze des Herrn **Huchmann** arbeitete, auch die Zahlenergebnisse seiner Arbeit als vorschriftsmäßig erklärt und folgende Tabelle der Normalkorrekturen veröffentlicht.

Für Rohnaphtha		Für Kerosin und Benzin		Für Solaröle		Für Schmieröle		Für Naphtharesiduen	
T °C	α	T °C	α	T °C	α	T °C	α	T °C	α
0—+1	[illegible]	[illegible]	0071	0—15	0,00069	0—15	0,00063	0—15	0,000631
[illegible]	[illegible]	[illegible]	072	15—50	0,00070	15—50	0,00064	15—50	0,000632

In der Tabelle bedeuten: T die Beobachtungstemperatur und α Ausdehnungskoeffizienten, und sind diese Größen in die bekannte rekturformel für das spezifische Gewicht $D = d + \alpha (T - 15)$ zu se wo d das beobachtete spezifische Gewicht und D das korrigierte bede

Indessen scheinen aber die einfachen Beziehungen der Tabelle Huchmann mit den Versuchen nicht ganz im Einklange zu ste was daraus zu ersehen ist, daß die erwähnte Korrekturformel nur d ihre volle Geltung hat, wenn T nur um einige Grade größer kleiner als 15° C ist. In der Praxis soll T zwischen + 10° und + 2 liegen; dann erst kann man sicher richtige Resultate erzielen. Widri falls muß das Gefäß mit dem zu untersuchenden Öle durch Abkü bzw. Erwärmen auf diese Temperatur gebracht werden.

Jedenfalls muß man von Bestimmungen bei Temperatu zwischen 20 und 50° C für praktische Zwecke, wie ich scho anderer Stelle erwähnte, völlig absehen. Es bleibt deshalb auch von Huchmann für dickflüssige Substanzen vorgeschlagene Metl des Erwärmens (S. 24) für die Praxis ohne Bedeutung, denn: 1. langt sie eine bedeutende Substanzmenge und 2. ist das beobacl spezifische Gewicht auf die Normaltemperatur schwer zu korrigi

Für spezifische Gewichte	Ausdehnungskoeffizienten für je	
	1° C	1° R
Von 0,700 bis 0,720	0,000 820	0,001 025
„ 0,720 „ 0,740	0,000 810	0,001 012
„ 0,740 „ 0,760	0,000 800	0,001 000
„ 0,760 „ 0,780	0,000 790	0,000 987
„ 0,780 „ 0,800	0,000 780	0,000 975
„ 0,800 „ 0,810	0,000 770	0,000 962
„ 0,810 „ 0,820	0,000 760	0,000 950
„ 0,820 „ 0,830	0,000 750	0,000 937
„ 0,830 „ 0,840	0,000 740	0,000 925
„ 0,840 „ 0,850	0,000 720	0,000 900
„ 0,850 „ 0,860	0,000 710	0,000 887
„ 0,860 „ 0,865	0,000 700	0,000 875
„ 0,865 „ 0,870	0,000 692	0,000 865
„ 0,870 „ 0,875	0,000 685	0,000 856
„ 0,875 „ 0,880	0,000 677	0,000 846
„ 0,880 „ 0,885	0,000 670	0,000 837
„ 0,885 „ 0,890	0,000 660	0,000 825
„ 0,890 „ 0,895	0,000 650	0,000 812
„ 0,895 „ 0,900	0,000 640	0,000 800
„ 0,900 „ 0,905	0,000 630	0,000 787
„ 0,905 „ 0,910	0,000 620	0,000 775
„ 0,910 „ 0,920	0,000 600	0,000 750

Aus diesen Rücksichten ziehe ich für diese Zwecke die breithalsigen Pyknometer vor (S. 23 bis 26).

Markownikoff und Mendelejeff fanden zu verschiedenen Zeiten und an einer Reihe von Produkten, daß der Ausdehnungskoeffizient mit dem spezifischen Gewicht[1]) abnimmt. Besonders eingehend sind die Untersuchungen von Mendelejeff, deren Resultate in der Tabelle auf voriger Seite zusammengefaßt sind.

Die Mendelejeffsche Korrekturtabelle fand und findet die allerweiteste Anerkennung und fehlt es an jeglichen Einwendungen gegen dieselbe. Nur die Versuche von Huchmann machen mancher Frage Platz. Die St. Petersburger Kommission schloß sich deshalb den Mendelejeffschen Resultaten an, und ist anzunehmen, daß die endgültige Kommission des internationalen Naphthakongresses im Interesse einheitlicher Prüfungsmethoden in der Naphthaindustrie ebenfalls diese Resultate annehmen bzw. ähnliche Tabellen für Erdöle verschiedener Fundorte ausarbeiten wird.

Die Daten von Huchmann und Mendelejeff sind an Bakuer Produkten gewonnen. An anderer Stelle wurden die von Gintl beobachteten Ausdehnungskoeffizienten einer Reihe von Erdölen verschiedener Fundorte angegeben (S. 9). Hier seien noch folgende Daten erwähnt:

Für Rohnaphtha nach St. Claire Deville . . . . . . 0,000 687 bis 0,0009
„ „ „ Markownikoff 0,000 784

Für Grosnyer Produkte nach Charitschkoff:

Produkt	Spezifisches Gewicht	Ausdehnungs-koeffizient
Benzin	0,690—0,715	0,000 80
Ligroin	0,740—0,770	0,000 75
Naphtharückstände . . .	0,908—0,942	0,000 55—0,000 64

Nachdem ich so ziemlich alles über den Ausdehnungskoeffizienten und die mit ihm verbundenen Korrekturen Bekannte gesagt habe, möchte ich noch erwähnen, daß für den Fall, daß etwaige Korrekturen usw. unerwünscht wären, fertige Tabellen existieren, in denen das spezifische Gewicht bei jeder beliebigen Temperatur gefunden werden kann, falls das spezifische Gewicht bei der Normaltemperatur 15°C (oder etwa 14°R, wie das noch hier und da verlangt wird) gegeben ist[2]). Selbstverständlich kann man auch umgekehrt nach dem gegebenen spezifischen Gewicht dasjenige bei der Normaltemperatur ebenfalls in der Tabelle finden. — Im Handel bedient man sich dieser Tabellen sehr häufig, und gebe ich sie deshalb dem Werke als Anhang I bei.

---

[1]) Mithin auch mit dem Siedepunkte.

[2]) Diese Tabellen entsprechen den betreffenden Thermoaräometern, die bei der Normaltemperatur 15° C oder eventuell 14° R angefertigt wurden.

Zuletzt halte ich es für notwendig, ausdrücklich hervorzuheben, daß das Gesagte sich lediglich auf Mineralöle bezieht und durchaus nicht auf Pflanzenöle oder auf tierische Fette usw. Indem ich dem Wesen nach auf das bekannte Werk von Benedikt hinweise, genügt es hier nur anzugeben, daß der Ausdehnungskoeffizient der meisten Pflanzenöle bedeutend kleiner ist als der der Mineralöle, und zwar beträgt er nach den Untersuchungen von Allen im Durchschnitt nur 0,0003.

Man sieht also, daß man bei anderen Ölen mit Rücksicht auf Ausdehnung durch Erwärmung kleineren Vorratsraum (Expansionsdom bei Reservoiren, Waggons usw.) als bei Mineralölen zu machen hat.

Drittes Kapitel.

Der Entflammungs- und Entzündungspunkt der Mineralöle.

Der Entflammungspunkt.

Hat man mit einheitlichen Produkten zu tun, d. h. mit innerhalb enger Grenzen aufgefangenen Erdölfraktionen, so steigt das spezifische Gewicht derselben mit ihrem Siedepunkte. Liegen aber Ölgemische von gleichem oder nahezu gleichem spezifischen Gewicht vor, dann kann nur die fraktionierte Destillation die Inhomogenität des Öles beweisen. Nun ist aber die fraktionierte Destillation nicht leicht ausführbar; in der Praxis hat man das Bedürfnis nach einem einfachen, aber zugleich sicheren Verfahren, dessen Ausführung jedem zugänglich ist und wenig Zeit in Anspruch nimmt. Eine solche ist die Ermittelung des Entflammungspunktes. Man sieht also, daß die Methode eine mehr praktische als wissenschaftliche ist.

Die praktischen Ergebnisse dieser Methode sind aber von außerordentlicher Bedeutung. Bei der Rohnaphtha und den Rückständen wurde so der Grad ihrer Feuergefährlichkeit bestimmt und die zulässigen Entflammungstemperaturen ausgearbeitet. Von der Feuergefährlichkeit der Benzine kann man sich davon einen Begriff machen, daß ihr Entflammungspunkt gegen —15° C liegt. Für das Kerosin wurde mit Rücksicht auf seinen gefahrlosen Transport, bzw. Verbrennung in Lampen eine Entflammungstemperatur von 28 bis 33° C festgesetzt.

Die Entflammungstemperatur ist ferner nicht nur für die Beurteilung des Homogenitätsgrades und der Feuergefährlichkeit eines Mineralöles maßgebend, sondern auch für die Schmierfähigkeit der betreffenden Produkte, worauf wir später genau eingehen werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß der Entflammungspunkt eines Schmieröles höher liegen muß als die in dem zu schmierenden Raume herrschende Temperatur. Hat zum Beispiel ein Zylinderöl einen Entflammungspunkt unter 240° C, so ist es ohne weiteres zu verwerfen, da es im Dampfzylinder, ohne die Wandungen desselben zu schmieren, verdampfen wird. Dadurch entstehen im Zylinder schädliche Reibungen

Kolbenringe an der Spiegelebene des Zylinders. Die hohe Schmier-;keit der amerikanischen Zylinderöle läßt sich unter anderem auch ihren hohen Entflammungspunkt zurückführen, welcher zuweilen n 360° C liegt. Daß man mit solchem Zylinderöl auch die mit hitztem Dampf arbeitenden Maschinen schmieren kann, liegt auf Hand [1]).

Mit vollem Recht sagt Charitschkoff, daß das spezifische Ge-ıt bei der Wertbestimmung eines Schmieröles nur eine ökonomische ɘutung hat, indem in der Zeiteinheit der Schmierfläche bei kleinerem ifischen Gewicht eine geringe Schmierölmenge zugeführt wird. In er Linie kommt es dabei auf den Flammpunkt, die Viskosität usw. an.

Bevor wir auf die Beschreibung der einzelnen Apparate zur nmpunktbestimmung eingehen, möchte ich noch auf einen sehr kwürdigen Umstand hindeuten. Beachtet man, daß die Entflam-ıgspunkte der Erdölfraktionen vom Benzin (— 15° C) bis zum ɜchinenöl (+ 190° C) liegen, beachtet man ferner, daß die Farbe ɩei von Wasserhell bis auf Orangerot steigt, so ist es klar, daß man h dem Flammpunkte die Pflanzenöle (auch tierische) von den it billigeren Mineralölen ähnlicher Farbe unterscheiden nn [2]). Der Entflammungspunkt der gebräuchlichen Pflanzenöle liegt leutend höher als der der in Frage kommenden Mineralöle, wie aus stehender Tabelle zu ersehen ist:

Name der Pflanzenöle [3])	Spezifisches Gewicht	Entflammungspunkt °C
Kokosöl	0,924	200
Leinöl	0,930—0,935	205—225
Hederichöl	0,914	225
Sesamöl	0,923	240
Baumöl (Gallipoli)	0,914—0,919	240
Olivenöl	0,916	240
Mohnöl	0,924—0,935	250
Hanföl	0,925—0,930	250—265
Ricinusöl	0,960—0,966	255

Diese Daten gehören dem auf dem Ölgebiete hochverdienten russi-ıen Chemiker Kryloff, Vorstand des Laboratoriums bei der Kaiser-

[1]) Kennt man den Druck bzw. die Temperatur des Dampfes, so wird n leicht wissen; welchen Flammpunkt das zu kaufende Zylinderöl haben ß (Dampftabelle).

[2]) Bei dieser Gelegenheit sei auf den Entflammungspunkt des Alkohols ɜingeist) hingewiesen, der nach Prof. M. Glasenapp (Riga) gegen — 18° C, noch einige Grade niedriger als der des Benzins liegt. Bei der Ver-ıdung des Spiritus für Leuchtzwecke muß diesem Rechnung getragen werden.

[3]) Die Öle sind hier in der Reihenfolge ihrer Flammpunkte geordnet.

lichen Gewehrfabrik in Tula, und bedürfen keiner Erläuterung. Durch Vergleich wird man sich ohne weiteres in den zwei Ölgebieten des Mineral- und Pflanzenreichs orientieren.

Bei der Untersuchung von Ölgemischen des Handels kommen folgende Mineralöle in Betracht:

Vaselinöle zur Verfälschung des Baumöles, Rüböles usw.,
Spindelöle zur Verfälschung des Rüböles (für Brennzwecke),
Solaröle und Maschinenöle zur Verfälschung der Firnisse [1]).

Es seien daher auch die Entflammungspunkte der genannten Öle hier angeführt:

Name der Öle	Spezifisches Gewicht	Farbe	Entflammungspunkt °C
Vaselinöle (raffin. Solaröle) . .	0,865—0,888	farblos	135—140
Spindelöle	0,896—0,900	gelb	Über 150
Solaröle	0,881—0,891	orangerot	„ 125
Maschinenöle	0,907—0,909	„	185—190

Je höher der Preis eines Pflanzenöles ist, desto seltener ist es im Handel in unverfälschtem Zustande zu finden [2]). Die Mineralöle sind insofern als Verfälschungszusätze geeignet, als sie bei nahezu gleicher Farbe bedeutend billiger sind. Daß aber dabei auch andere Motive chemischer Natur in Betracht kommen, davon wird noch später die Rede sein.

Der Entzündungspunkt.

In den Hand- und Lehrbüchern über Technologie der Naphtha, darunter auch in dem von Kwjatkowsky und mir, wird man wohl vieles über den Zusammenhang zwischen dem Flamm- und Zündpunkt verschiedener Erdölderivate finden. Außer der genauen Definition dieser Begriffe wird man auch beschrieben finden, wie sich diese Eigenschaften durch die Prozesse der Destillation, durch den Raffinierprozeß, unter dem Einfluß der Zeit, der Oberfläche usw. ändern.

Hier würde es genügen, nur die Flamm- und Zündpunkte der wichtigsten Handelsprodukte der Naphtha anzuführen (s. obige Tabelle a. f. S).

Nach den Angaben der Gesellschaft Schibajew u. Co. in Baku sollen ihre Produkte die angegebenen Eigenschaften besitzen.

Zum Schlusse möchte ich noch die Flammpunkte der Rohnaphtha, des Masuts, des Goudrons und einiger neueren Zylinderöle verschiedener Namen angeben: (Tabellen II und III auf folgender Seite.)

---

[1]) Durch den Zusatz von Mineralöl werden also der Flammpunkt und die Viskosität entsprechend verändert.

[2]) Ganz besonders gilt das z. B. vom Baumöle und Olivenöle. (Benedikt.)

Tabelle I der Flamm- und Zündpunkte der wichtigsten Mineralöle.

Name der Produkte	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Flammpunkt T °C	Zündpunkt T'
Maschinenöl Nr. 1	0,907—0,9095	185—190	208—212
„ Nr. 1 MB	0,907—0,9095	190—194	214—218
Spindelöl	0,896—0,898	158—165	175—180
Solaröl	0,881—0,8835	133—138	180—185
Vaselinöl IV a (Paraffinum liquidum album)	0,871—0,875	150—160	—
Vaselinöl IVb	0,878—0,881	170—180	—
Leuchtöl für Bergwerke	0,882—0,884	150—160	—
Pyronaphth (Kerosin von hohem T)	0,862—0,864	99—105	—
Astralin	Bis 0,842	65	—
Salonkerosin (leichtes Kerosin von hohem T)	0,808—0,810	38—40	—
Kerosin	Max. 0,826	Min. 28	—

Tabelle II der Flammpunkte von Erdöl, Masut und Goudron[1]

Namen der Ölobjekte	Flammpunkt °C
Frische Naphtha aus Bibi-Eybath (unverwittert)	— 20 bis — 25
„ „ „ Grosny (unverwittert)	— 20 „ — 25
Verwitterte goudronartige Naphtha aus Grosny	+ 135 „ + 150
Entwässerte Naphtha aus Baku, spez. Gew. 0,870 bis 0,880	+ 30 „ + 50[2]
Naphtharückstände „Masut" aus Baku, spez. Gew. 0,910—0,915	Minimum 130° C im Apparat v. Brenken
Goudron (Rückstände nach dem Abtreiben bis auf Maschinenöl), spez. Gew. 0,935	gegen 300° C
Naphtharückstände aus Grosny, spez. Gew. 0,930, bei 18° C (21° Bé)	100 bis 130

Tabelle III der Flamm- und Zündpunkte einiger Zylinderöle.

Name der Öle	Spezifisches Gewicht	Flammpunkt °C	Zündpunkt °C
Zylinderöl, Schibajew u. Co., Baku	0,911—0,914	205—209	236—239
Afrektionin, „ „ „ „	0,911—0,917	230—250	270—290
Fomasin, „ „ „ „	0,930—0,935	300	über 360
Zylinderöl F, Öhlrich u. Co., Riga	—	255	320
„ (steam refined M), Öhlrich u. Co., Riga	—	290	350
Valvolin (der Fabrik in Kuskowo bei Moskau)	0,930—0,935	260—265	—

[1]) Man vergleiche auch mit der Tabelle auf S. 52.

[2]) Ist die Rohnaphtha so weit verwittert, daß der Flammpunkt auf 70° C steht, so kann sie als Brennstoff verkauft werden, da sie für Destillationszwecke unbrauchbar ist.

Über den Einfluß der Ausdünstungen von Mineralölen auf ihren Flammpunkt.

Dieser Einfluß ist im allgemeinen sehr groß und läßt sich in der Praxis sehr oft merken. Hat man z. B. zur Erledigung eines Handelsvertrages ein Kerosin vom Flammpunkt + 28° C sehr sorgfältig bereitet, so kann derselbe während des Transports, besonders in Tankschiffen, oder beim Passieren der Tropenländer sehr bedeutende Steigerungen erleiden, welche als naturgemäß, also unentbehrlich zu betrachten sind. Diese qualitative Änderung der Kerosineigenschaften zieht aber auch eine Verminderung des vorhandenen Kerosinquantums nach sich, und die Erfahrung lehrt folgendes: In einem voll gehaltenen, geschlossenen (mit einem Dach aus Eisenblech) eisernen Behälter kann der Verlust durch Ausdünstung, Lecken der Nietnähte usw. 0,75 Proz. im Laufe eines Jahres, vom Füllungstag gerechnet, betragen, und im Maximum 1 Proz. Das Gesagte gilt von Ländern der gemäßigten klimatischen Zone. Da aber Reservoire nie voll gehalten werden, so ist der Ausdünstungsverlust [1]) immer kleiner zu nehmen, aber einen gewissen unentbehrlichen Verlust muß der Kontrolleur immer im Auge haben.

Es war oben die Rede von Kerosin in geschlossenen eisernen Behältern. Es liegen aber auch Versuche vor, die mit Rohnaphtha in Erdreservoiren mit und ohne Dach vorgenommen wurden. Diese Versuche gehören dem russischen Ingenieur A. G. Paniew und haben folgendes ergeben:

Lufttemperatur °C	Spezifisches Gewicht	Flammpunkt °C	Aufbewahrungsdauer
I. Rohnaphtha bei Aufbewahrung in offenem Erdreservoir („Ambar“)			
20	0,8769	32	—
20	0,8869	49	4 Tage
21	0,9013	83	8 „
II. Rohnaphtha bei Aufbewahrung in geschlossenem Behälter („Ambar“)			
20	0,8639	13	—
22	0,8820	40	4 Tage
22	0,8965	70	8 „

Diese, sowie manche andere Daten habe ich dem schönen Werke des hochverdienten russischen Forschers K. W. Charitschkoff „Über die Zusammensetzung und technischen Eigenschaften der Erdöle russischer Fundorte“ (Baku 1902) entnommen. — Es ist allerdings zu bedauern, daß bei den interessanten Versuchen von Paniew die Schicht-

[1]) Hält man am Reservoirboden eine einige Zoll dicke Wasserschicht, so fällt die Leckage fast ganz fort.

icken der Rohnaphtha nicht angegeben wurden. Das wäre doch jedenalls von Bedeutung für das genaue Studium der Verwitterung der Naphtha.

Die Wahl des Apparates zur Bestimmung des Flammpunktes.

Dieselbe richtet sich: 1. nach den im Lande herrschenden Vorschriftsregeln, 2. nach der Natur des zu untersuchenden Öles und 3. nach dem Grade der gewünschten Genauigkeit.

Aus den genannten Gründen benutzt man sowohl in Rußland als auch in Deutschland den Apparat von Abel und Pensky wegen seiner Genauigkeit als vorschriftsmäßigen Petroleumprober. Bei diesem Beschlusse blieben auch die neueren Kommissionen in St. Petersburg und Baku (1903). Letztere beschloß für Produkte mit einem Entflammungspunkte bis 50°C den Apparat von Abel-Pensky zu gebrauchen, und für Produkte mit einem Flammpunkte über 50°C den Apparat von Pensky-Martens.

Diese beiden Apparate sind für alle anderen mit geschlossenem Ölbehälter musterhaft. Für Schmieröle, Masut und Goudron kann man sich recht gut mit Apparaten mit offenem Ölbehälter begnügen Als solcher dient gewöhnlich der später zu beschreibende, in seiner Konstruktion sehr einfache Apparat von Brenken, welch letzteren beide russische Kommissionen für den Gebrauch als zweckentsprechend betrachten. — In der erwähnten Reihenfolge werden wir auch die drei Apparate und die Arbeit mit denselben beschreiben. Mit welchem Apparate aber die Bestimmung des Flammpunktes auch geschehen mag, muß das Öl vorher für die Probe vorbereitet werden, und diese Vorbereitung besteht hauptsächlich in der Entwässerung.

Die Vorbereitung des Öles zur Probe auf den Flammpunkt.

Da der Flammpunkt diejenige Temperatur bedeutet, bei der die aus dem Öle entweichenden Öldämpfe bei Annäherung einer Flamme sich entzünden, so ist es klar, daß die Öldämpfe frei von Wasserdampf sein müssen, welcher auf die Entzündung nur störend wirken, ja die Flammpunktbestimmung unmöglich machen kann. Es ist also eine vorherige Entwässerung des Öles unentbehrlich. Besonders ist das bei dunkeln Ölen zu beachten, da in denselben Wassertröpfchen schwer zu merken sind, und da sie wegen des hohen spezifischen Gewichtes sich vom Wasser schwer scheiden lassen. — In manchen Laboratorien entwässert man nur dann die zu untersuchenden dunkeln Öle, wenn sie sich bei der sogenannten „Kochprobe" als wasserhaltig erwiesen. Man erwärmt zu diesem Zwecke eine kleine Ölmenge in einem Porzellan- oder Nickeltiegel über freiem Feuer bis auf etwa 120°C. Tritt dabei keine Schäumung ein, so ist das Öl technisch wasserfrei. Im Gegenfalle greift man zur Entwässerung, wie dieselbe ausführlich an anderem Orte beschrieben wurde. (Siehe Kapitel „Über den Wassergehalt der Öle".)

3*

Die Ermittelung des Entflammungspunktes mittels des Petroleumprobers von Abel-Pensky.

Der Apparat von Abel modiziert von Pensky [1]) besteht aus folgenden Teilen: 1. aus dem Behälter für das zu untersuchende Öl G (Fig. 14); 2. aus dem Deckel des Behälters D mit in horizontaler Richtung beweglichem Schieber und einer Zündvorrichtung; 3. aus einem am Deckel befestigten Uhrwerk T, welches die erwähnte Zündvorrichtung in Tätigkeit setzt; 4. aus dem zur Erwärmung des Öles dienenden Wasserbade H; 5. aus dem Dreifuß F samt Schutzglocke (Umhüllungsmantel) und Lampe zur Erwärmung des Wasserbades; 6. aus dem Thermometer t_1 zur Beobachtung der Temperatur des zu untersuchenden Öles und 7. aus dem Thermometer t_2, welches die Temperatur des Wasserbades angibt.

Das Petroleumgefäß G ist ein aus 1,4 mm dickem Messingblech hergestellter, innen verzinnter Zylinder mit einem inneren Durchmesser von 51 mm und einer inneren Höhe von 58 mm. Die obere Kante der Innenwand des Gefäßes ist von innen nach außen abgerundet; die Außenwand trägt einen flachen Messingring r von 12,5 mm Breite und 2,5 mm Dicke, dessen obere Fläche nur 10 mm unterhalb des oberen Gefäßrandes liegt und auf welchem zwei Knöpfe zum Aufheben des Gefäßes G sitzen. Ein nach aufwärts rechtwinkelig gebogener, oben in eine schlanke, 38 mm vom Gefäßrande abstehende Spitze endigender Haken h ist mit seinem unteren Schenkel durch Nietung und Löten an dem Innenrande des Gefäßes befestigt und dient als Füllungsmarke. Auf den entsprechend abgedrehten oberen Rand des Gefäßes G ist der Gefäßdeckel D dicht aufgepaßt; der letztere wird durch eine 1,5 bis 2 mm starke Messingplatte und einen über den Gefäßrand übergreifenden zylindrischen Ansatz von ungefähr 10 mm gebildet. Innerhalb dieses Ansatzes ist die Deckelplatte auf eine Stärke von 0,75 mm ausgedreht. Die Platte hat die aus Fig. 15 ersichtliche Gestalt. Der schmale Teil des Deckels ist mit einem Zapfen Z versehen, der für den Drehschieber S bestimmt ist und als Drehungsmittelpunkt dient; ferner sind an dem schmalen Deckelteil zwei Säulchen S_1 und S_2 vorhanden, die zur Befestigung des Uhrwerkes T dienen. Im breiteren Teile des Deckels befindet sich ein für das Thermometer t_1 bestimmtes Auffangröhrchen a_1, welches mit der Ebene der Deckelplatte einen Winkel von 60° einschließt; ferner ein Bügel b zur Aufnahme der Lampe l mit dem Zündflämmchen und ein Metallstift p mit einer weißen Perle, welche zum Anhalt bei der Regulierung des Zündflämmchens bestimmt ist. Die Lampe l ist derart am Bügel angebracht, daß die Drehung um ihre Achse ermöglicht wird (Fig. 14 und 15). Das Dochtröhrchen d steht senkrecht zur Drehachse und ist mit einem länglichen Aus-

[1]) Es sei beiläufig bemerkt, daß der englische Chemiker Abel als eine der ersten Autoritäten in der Chemie der Explosivstoffe gilt.

nitt versehen, welcher die Regulierung des Dochtes ermöglicht. In r Platte des Deckels D (Fig. 14) sind drei viereckige Öffnungen o_1, und o_3 eingeschnitten, deren Mittellinien in einem um den Drehungs-

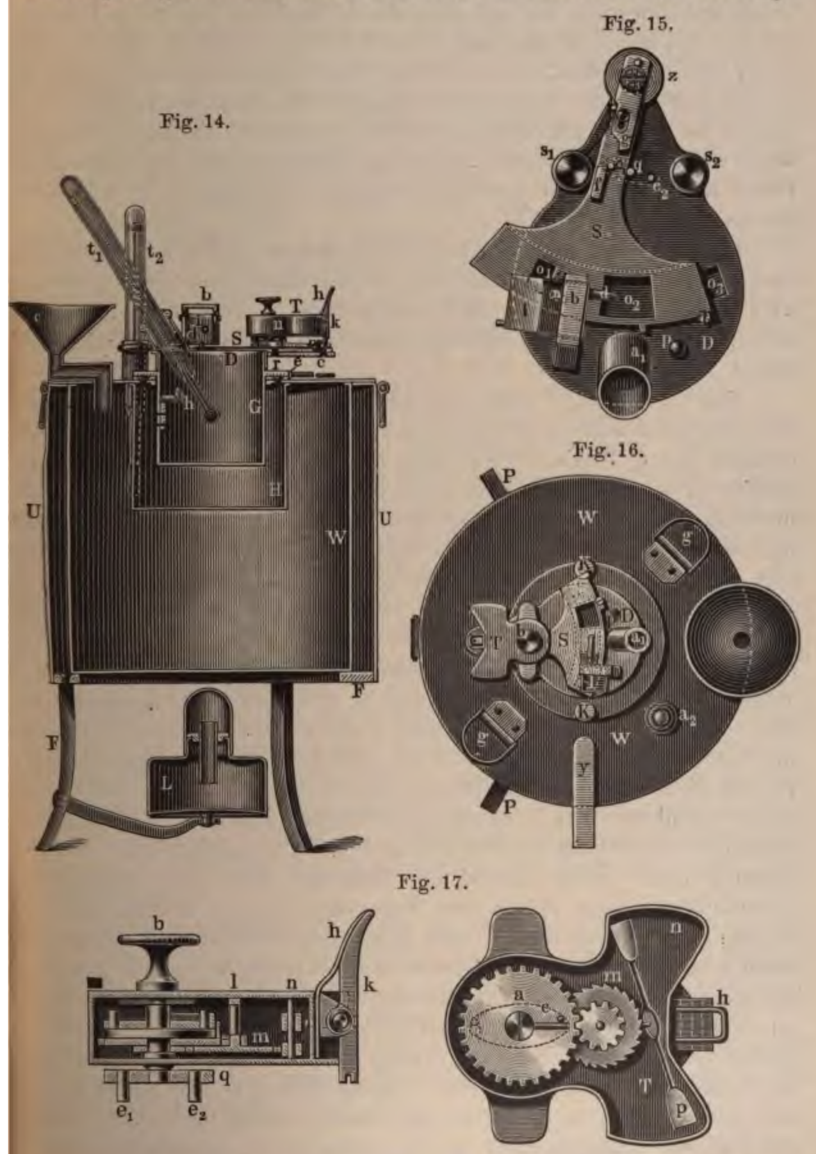


Fig. 15.

Fig. 14.

Fig. 16.

Fig. 17.

mittelpunkt Z des Schiebers S gezogenen Kreise von 55,5 mm Radius liegen. Der Drehschieber S hat zwei den Öffnungen o_1 und o_2 genau entsprechende Durchbrechungen und ist so gestaltet, daß seine durch

Anschläge begrenzte Drehung die Aufdeckung und Zudeckung der Löcher o_1, o_2 und o_3 bewirkt, und zwar öffnet sich bei entsprechender Drehung von S zuerst das Loch o_2; erst wenn dieses bis zu $^3/_5$ seiner Länge frei geworden, beginnt auch die Aufdeckung der Seitenlöcher o_1 und o_3. Bei der Bewegung des Schiebers S wird zugleich die Lampe l durch eine auf S festsitzende Nase n von etwa 4 mm Höhe gefaßt und so weit geneigt, daß nach vollständiger Aufdeckung der Löcher o_1, o_2 und o_3 das Zündungsflämmchen durch o_2 hierdurch bis unter die Oberfläche des Deckels hindurch gesenkt ist. Hierbei kommt der tiefliegende Punkt der Innenkante der Mündung der Dochtdille d in die obere Fläche der Deckelplatte D.

Gibt man dem Drehschieber seine Anfangsstellung, so ist auch die Lampe l in ihre ursprüngliche Lage zurückgekehrt, und diese Ruhelage wird gegen eine Drehung nach der anderen Seite durch ein in den Boden von l eingesetztes Stiftchen, welches sich gegen den Rand von D anlegt, geführt.

Das Triebwerk T (Fig. 16) ist dazu bestimmt, selbsttätig eine langsame gleichmäßige Bewegung des Drehschiebers S zu bewirken und derartig zu regulieren, daß die nach und nach erfolgte Aufdeckung der Löcher o_1, o_2 und o_3 gerade in 2 vollen Sekunden beendet ist, und daß nachdem dies geschehen, der Schieber S schnell wieder in seine Anfangslage zurückgeführt wird. Die Bewegung des Schiebers S wird, wie aus Fig. 17 zu ersehen ist, durch den um eine vertikale Achse drehbaren Doppelarm q bewirkt, in welchem zwei diametral einander gegenüberstehende Stifte e_1 und e_2 von unten hereingelassen sind. Solange der Schieber S sich in der Ruhelage befindet, d. h. die Löcher o_1, o_2 und o_3 verschlossen hält, legt sich der eine e_1 von rechts her gegen die an dem Schieber S befestigte Stahlleiste f, der andere von links her gegen die Nase der Arretierungsplatte g an. Auf die Achse des Doppelarmes ist das Federhaus a fest aufgesetzt und in dieses eine Spiralfeder eingelegt. Will man das Triebwerk in Bewegung setzen, so zieht man die Spiralfeder mittels des Knopfes b (Fig. 17) auf, wobei die Größe des Aufzuges auf eine halbe Umdrehung umgrenzt wird. Die aufgezogene Spiralfeder vermag jedoch den Doppelarm q erst in Bewegung zu setzen, wenn durch einen Druck gegen den mit einem federnden Ansatze h versehenen Auslösungsdeckel k die Arretierungsplatte g zurückgezogen wird. Geschieht das letztere, so beginnt der Doppelarm q sich zu drehen, bewegt, indem er den Stift e_1 gegen die Linse f andrückt, die letztere samt dem Schieber S nach links und öffnet auf diese Weise die Löcher o_1, o_2 und o_3. Hat S seine äußerste Lage (Fig. 15), so gleitet der Stift e_1 an dem Ende der Leiste f vorbei, und sofort schnellt der Schieber S mittels einer an dem Säulchen S_1 befestigten Lamellefeder r in seine Schließungsstellung zurück. Der Doppelarm q setzt seine Drehung noch so lange fort, bis der Stift e_1 auf die nach dem Aufhören des Druckes gegen den Hebel k durch die Feder h in ihre

Ruhelage zurückgeschobene Arretierungsplatte *g* stößt, was genau nach Vollendung einer halben Umdrehung eintritt. Der Arm *q* nimmt dann zur Leiste *f* und zur Arretierungsplatte *g* wieder eine gleiche Stellung wie vor seiner Drehung ein. Ein wiederholtes Aufziehen der Feder und ein wiederholtes Drücken auf die Feder *k* wird deshalb aufs neue die Drehung des Armes und demgemäß die Öffnung des Schiebers zur Folge haben. Um die Drehung des Armes *q* zu einer langsamen und gleichmäßigen zu machen, greift in das Federhaus (Fig. 17) ein Triebwerk ein, auf dessen Achse ein Steigrad *a* aufsitzt; die Bewegung des letzteren wird durch eine Ankerhemmung *n* mit Balancier *p* reguliert.

Der Wasserbehälter *W* (Fig. 14) ist von zylindrischer Form und besteht aus zwei ineinander gestellten Zylindern verschiedener Größe, deren Böden an die ringförmige Deckelplatte angelötet sind. Der zwischen den Zylinderböden und Zylinderwandungen frei bleibende Raum bildet den eigentlichen Wasserbehälter. Der kleine Zylinder *H* ist zur Aufnahme des Gefäßes *G* mit dem zu untersuchenden Öl bestimmt. Unter dem Deckel von *W* befindet sich ein Ebonitring, ferner eine Öffnung a_2 (Fig. 16), ein Trichter *c* zur Füllung des Behälters ein Überlaufröhrchen *y* für das überschüssige Wasser und zwei als Handhaben dienende Ringe *g*. Den Behälter umgibt ein breiter, metallischer Umhüllungsmantel *U* (Fig. 14), der am Dreifuß befestigt ist. Der Fuß *F* vom Dreifuß ist mit einem Ring *L* zur Aufnahme der jedem Apparate beigegebenen Spirituslampe versehen.

Das Thermometer t_1 (Fig. 14) mit Teilungen von + 10 bis + 50°C, welches zur Bestimmung des Entflammungspunktes dient, ist ein oben zugeschlossenes Einschlußthermometer mit kugelförmigem Quecksilbergefäß; an die gläserne Umschlußröhre desselben ist ein ringförmiger Glaswulst angeschmolzen; bis zu diesem wird das Thermometer in eine Messinghülse eingesetzt, welche in das auf dem Deckel *D* befindliche Ansatzrohr a_1 paßt. In dieses Rohr läßt sich die Hülse bis zu ihrem vorspringenden Rande einschieben (Fig. 14). Die Thermometerskala trägt Teilungen in halbe Grade. Die Entfernung vom vorspringenden Rande der Hülse bis zum Mittelpunkte des Thermometerkügelchens beträgt 53 mm.

Das Thermometer t_2 (Fig. 14) mit Teilungen in ganze Grade von 20 bis 100°C dient zur Beobachtung der Temperatur des den Behälter füllenden Wassers. Die Entfernung vom Mittelpunkte der Thermometerkugel bis zum vorspringenden Rande der Hülse beträgt 65 mm.

Bei der Ermittelung des Flammpunktes von Kerosin wird der Apparat horizontal aufgestellt, zu welchem Zwecke dem Apparat eine Wasserwage beigegeben wird.

Die Füllung des Wasserbehälters.

Das Wasser wird in den Behälter durch den Trichter gegossen, und zwar so lange, bis das überschüssige Wasser durch das Überlauf-

röhrchen auszufließen beginnt. Vor Beginn des Versuches wird das zur Füllung des Behälters bestimmte Wasser bis zu einer Temperatur erwärmt, die die Entflammungstemperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit zirka zweimal übersteigt. Die Vorwärmung des Wassers kann notwendigenfalls im Wasserbehälter selbst geschehen, und zwar unter Anwendung der dem Apparate beigegebenen Spirituslampe oder eines Gasbrenners oder dergleichen. Dabei ist jedenfalls eine Überhitzung des Tragringes am Dreifuß zu vermeiden.

Die Füllung der Zündungslampe.

Über den rundgeflochtenen Docht der Zündungslampe wird lose Watte im Behälter des Lämpchens vollgelegt; darauf füllt man den Behälter mit einem Öle, dessen Flammpunkt nicht niedriger als der gesuchte liegt [1]). Vom Brennöl wird so viel in den Behälter des Lämpchens gegossen, daß die Watte damit getränkt ist, für welchen Zweck einige Tropfen genügen. Der etwaige Ölüberschuß wird durch Fließpapier beseitigt. Die Mündung der Dochtdille ist zugleich von etwa anhaftendem Russe zu befreien.

Die Füllung des Behälters mit dem zu untersuchenden Öle.

Der Behälter für das zu prüfende Öl, sein Deckel und das Thermometer sind sorgfältig zu reinigen und darauf zu trocknen. Das zu untersuchende Öl wird zuerst auf eine Temperatur um etwa 12° C niedriger als der gesuchte Flammpunkt gebracht, zu welchem Zwecke eine vorherige annähernde Probe vorgenommen wird. Alsdann wird das Öl in den Behälter gegossen, und zwar so viel, daß die Spitze des Hakens kaum über die Oberfläche der Flüssigkeit herausragt. Eine Benetzung der oberhalb der Marke befindlichen Seitenwandungen des Behälters und die Bildung von Luftbläschen auf der Oberfläche des Öles sind nicht zulässig. Auf den mit Öl gefüllten Behälter setzt man den Deckel auf und bringt ihn in den Wasserbehälter.

Die Entzündung des Zündflämmchens und die Ausführung der Probe.

Steigt die Temperatur des Öles im Reservoir um 10° C, so zündet man das Lämpchen an und reguliert die Flamme derart, daß ihre Größe die der Perle nicht übersteigt.

Ferner zieht man das Triebwerk auf, indem man den Knopf desselben in der Richtung des darauf markierten Pfeiles bis zum Anschlag dreht. Alsdann wird der zum Schutz des Flämmchens vor schädlichen

---

[1]) In der Regel bedient man sich zur Füllung des Zündlämpchens: 1. bei der Prüfung der Brennöle des Fainoils (gut raffiniertes Vaselinöl) und 2. bei der Prüfung der Schmieröle des gut raffinierten Rüböles; mit letzterem füllt man das Lämpchen des Pensky-Martensschen Apparates. (Verfasser.)

Bewegungen der Luft bestimmte Glasschirm herausgeschoben. Man drückt auf den Arm des Triebwerkes und beobachtet nun, ob nicht eine Entzündung der Öldämpfe durch das Zündflämmchen eingetreten ist, welches die Oberfläche des zu untersuchenden Öles umstreicht. Jetzt wird das Triebwerk von neuem aufgezogen und nach der Temperaturerhöhung von 0,5° C die Probe auf den Flammpunkt wiederholt. Diese Wiederholung der Proben setzt man bis zum Eintreten der Entflammung in solcher Reihenfolge fort, daß die Zeitintervalle zwischen zwei aufeinander folgenden Proben für die Erhöhung der Temperatur von 0,5°C ausreichen. Bei einer dem Flammpunkte nahen Temperatur wird das Flämmchen bedeutend größer, aber als Moment der Entflammung wird das Auftreten einer großen blauen Flamme betrachtet. In den meisten Fällen löscht das Flämmchen im Momente der Entflammung aus, was übrigens manchmal auch nicht geschehen kann. Als Entflammungstemperatur der Dämpfe wird diejenige notiert, die das Thermometer bei dem letzten Ingangsetzen des Triebwerkes vor der Entflammung angab. Ist nun der Flammpunkt beim ersten Versuch um 0,5°C niedriger als der verlangte, so ist der Versuch zu wiederholen. Beim Kontrollversuch sind dieselben Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, die bei der Beschreibung der Vorbereitungsarbeiten angegeben waren. Bei der wiederholten Füllung des Ölbehälters muß besonders auf die Beseitigung der etwa anhaftenden Ölspuren neben den Öffnungen des Deckels und des Schiebers achtgegeben werden. Zeigt nun der Flammpunkt bei der Kontrollprobe Unterschiede vom vorhergehenden nicht über 0,5° C, so muß der Versuch zum dritten Male wiederholt und als Entflammungspunkt das arithmetische Mittel aus den drei Bestimmungen angenommen werden. Stimmen zwei aufeinander folgende Resultate überein, so ist die Ausführung eines dritten Versuches als überflüssig zu betrachten. Fällt aber der Unterschied zwischen zwei Beobachtungen größer als 0,5° C aus, so wird der Versuch als fehlerhaft betrachtet, und man muß mit der ganzen Bestimmung von neuem beginnen.

Die Bestimmung der normalen Entflammungstemperatur.

Als normale Entflammungstemperatur wird diejenige bei 760 mm Barometerstand betrachtet. Die Ermittelung der normalen Entflammungstemperatur ist nur bei der Kerosinprüfung obligatorisch, oder auch bei der Prüfung anderer Leuchtöle, deren Flammpunkt beim Barometerstande 760 mm zwischen 27 und 29° C liegt. Der Entflammungspunkt aller übrigen Leuchtöle wird auf den Normaldruck von 760 mm nicht korrigiert. Der Atmosphärendruck wird mittels des Quecksilberbarometers oder der Aneroide bestimmt; die Angaben der letzteren müssen mit denen des Quecksilberbarometers in Übereinstimmung gebracht werden.

Zur Reduktion der beobachteten Entflammungstemperatur auf die normale dient folgende Tabelle, in der Gradteile der beobachteten Temperatur von 0,05 bis 0,1 für 0,1 angenommen werden, während kleine Gradteile unberücksichtigt bleiben.

Tabelle zur Ermittelung des maßgebenden Entflammungspunktes und zur Umrechnung des bei irgend einem Barometerstande gefundenen Entflammungspunktes auf den bei normalem Barometerstande ihm entsprechenden Entflammungspunkt[1].

Barometerstand in Millimetern												
730	735	740	745	750	755	**760**	765	770	775	780	785	790
Entflammungspunkte nach Graden des 100teiligen Thermometers												
26,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,8	27,0	27,2	27,4	27,5	27,7	27,9	28,0
26,5	26,6	26,8	27,0	27,2	27,3	27,5	27,7	27,9	28,0	28,2	28,4	28,5
27,0	27,1	27,3	27,5	27,7	27,8	28,0	28,2	28,4	28,5	28,7	28,9	29,0
27,5	27,6	27,8	28,0	28,2	28,3	28,5	28,7	28,9	29,0	29,2	29,4	29,5
28,0	28,1	28,3	28,5	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,5	29,7	29,0	30,0
28,5	28,6	28,8	29,0	29,2	29,3	29,5	29,7	29,9	30,0	30,2	30,4	30,5
29,0	29,1	29,3	29,5	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,5	30,7	30,9	31,0
29,5	29,6	29,8	30,0	30,2	30,3	30,5	30,7	30,9	31,0	31,2	31,4	31,5
30,0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,8	31,0	31,2	31,4	31,5	31,7	31,9	32,0

Die Tabelle ist in folgender Weise zu benutzen: In der obersten horizontalen Zeile findet man den der Beobachtungszeit an nächsten stehenden Barometerstand, alsdann sucht man unten in derselben Rubrik die der beobachteten Entflammungstemperatur am nächsten stehende Zahl; die dieser Zahl in derselben horizontalen Reihe entsprechende, in der Kolonne unter der Zahl **760** stehende Zahl entspricht der wahren Entflammungstemperatur bei dem normalen Druck.

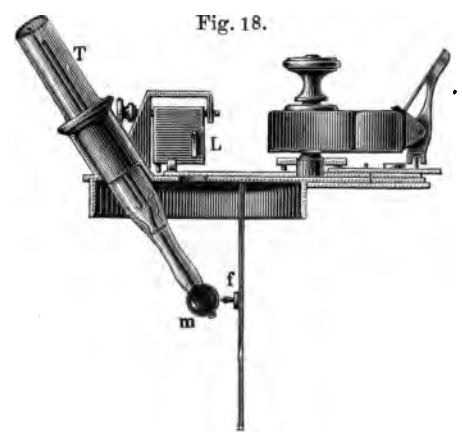


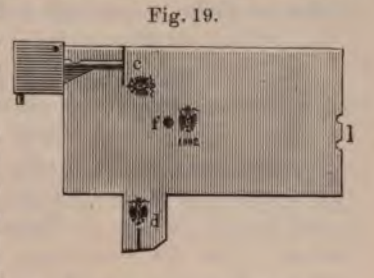
Fig. 18.

Beispiel. Sei der Barometerstand während der Versuchszeit = 742 mm. Der

[1]) Die in der Tabelle angegebenen Barometerstände und Temperaturen sind innerhalb der in der Praxis gebräuchlichen Grenzen gewählt. Andere Daten, so z. B. für Barometerstände zwischen 685 und 730 mm und Temperaturen von 18 bis 24° C, haben keinen praktischen Wert. (Verfasser.)

ihm nächste Barometerstand ist 740 mm; sei das erste Versuchsergebnis der Flammpunkt = 28° C, sei der Flammpunkt nach Wiederholung des Versuchs = 28,5° C und nach der dritten Bestimmung = 28° C; im Mittel ist also die Entflammungstemperatur = 28,16° C, was nach Abrundung der Zahl 28,2° C entspricht. In der vertikalen Kolonne unter der Zahl 740 ist die der Zahl 28,2 nächste Zahl = 28,3; die dieser Zahl in der horizontalen Reihe entsprechende Zahl der vertikalen Rubrik unter der Zahl 760 ist dann 29,0. Mithin ist diese Zahl eben die normale Entflammungstemperatur bei dem Barometerstande von 760 mm.

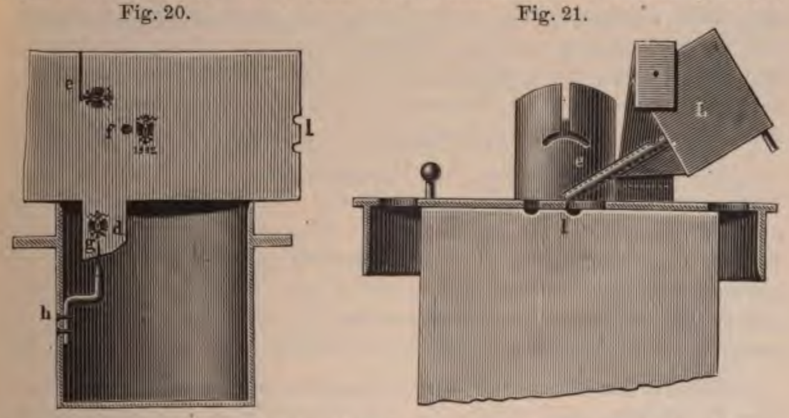
Fig. 19.



Die Kontrollehre und der Gebrauch derselben.

Von dem richtigen Zustande des Apparates überzeugt man sich mittels der dem Apparate beigegebenen Kontrollehre, mittels der es möglich ist zu bestimmen, ob folgende Teile des Apparates irgend welche Dimensionsveränderungen erlitten haben: a) der Abstand der Spitze der Füllungsmarke vom oberen Rande des Petroleumgefäßes;

Fig. 20. Fig. 21.



b) der Abstand des tiefstliegenden Punktes der Innenkante der Dillenmündung von der unteren Fläche der Deckelplatte bei tiefster Senkung der Lampe; c) der Abstand der Mitte der Kugel des Thermometers t_1 von der unteren Fläche der Deckelplatte und d) die Dimensionen des Dochtröhrchens (Dochtdille).

Die Figuren 18 bis 21 stellen die Kontrollehre in ihren vier verschiedenen Anwendungen dar. Die Lehre ist eine rechtwinkelige Stahlplatte, deren eine Langseite einen Fortsatz von 17 bis 19 mm Höhe *d* (Fig. 18 bis 21) trägt, über deren eine Breitseite ein kurzer von zwei

Hohlkehlen eingeschlossener Vorsprung *l* (Fig. 20) in geringer, für verschiedene Prober verschiedener, jedenfalls aber unter 1,5 mm verbleibender Höhe hervorragt und in welche ein oben zugespitzter Stift (Fig. 18) fest eingelassen ist.

Behufs Kontrollierung des Abstandes des das Ölniveau im Behälter angebenden Hakens *h* vom obersten Gefäßrande wird die Lehre in der in Fig. 20 angedeuteten Weise auf den obersten Rand des Gefäßes so aufgesetzt, daß ihr Vorsprung *d* die linke Seite des Ölbehälters berührt. Alsdann wird die Lehre über dem Gefäßrande so lange nach rechts bewegt, bis der erwähnte Vorsprung mit dem Stift in Berührung kommt. Tritt die Berührung der zugeschärften Spitze des Hakens *h* mit dem Vorsprunge an der mit dem Strich *g* bezeichneten Stelle ein, so ist die Lage des Hakens die richtige.

Behufs Kontrollierung des Abstandes unter *b* (Punkt *b*, S. 43) wird die tiefste Senkung der Lampe dadurch herbeigeführt, daß man das Triebwerk in Gang setzt und den Drehschieber in dem Moment festhält, in welchem die drei Öffnungen des Deckels ganz aufgedeckt sind. Sodann steckt man durch die kleinere Durchbrechung einen Holzkeil oder dergleichen und verhindert damit die Lampe, ihre tiefste Stellung wieder zu verlassen. Hierauf wird die Lehre in der durch die Fig. 19 u. 20 (der Deutlichkeit wegen ist der Schieber hier weggelassen worden) angedeuteten Weise an die innere Fläche der Deckelplatte so angelegt, daß ihr Vorsprung *l* an die Dillenmündung *e* anstößt. Hierbei muß der tiefste Punkt der Innenkante der letzteren in die Verlängerung der schmalen Stirnfläche des Vorsprunges *l* zu liegen kommen, wenn der Abstand unter b) (Punkt *b*, S. 43) eine Veränderung nicht erfahren hat.

Behufs Kontrollierung des Abstandes unter c) (Punkt *c*, S. 43) wird in der durch Fig. 18 angedeuteten Weise die dem Vorsprung gegenüberliegende Seite der Lehre an die innere Fläche der Deckelplatte so angelegt, daß die Einsatzspitze dem in den Deckel eingeschobenen Thermometer t_1 zugekehrt ist. Hierbei muß die Spitze gerade auf die Mitte der Thermometerkugel hinweisen, wenn der Abstand unter c) (Punkt *c*, S. 43) eine Veränderung nicht erfahren hat.

Behufs Kontrollierung der Dillenmündung wird in der durch Fig. 21 angedeuteten Weise die dem Vorsprunge gegenüberliegende Seite der Lehre an diejenige Fläche des Lampenkastens *L* angelegt, welche die Drahtdille *c* trägt, worauf die Dillenmündung *e*, wenn sie eine Veränderung nicht erfahren hat, mit dem auf der Lehre rechtwinkelig zu ihren Langseiten eingerissenen Strich *c* scharf abschneiden muß. Eine Veränderung der Dillenmündung ist auch dann eingetreten, wenn dieselbe nur in ihrem oberen oder nur in ihrem unteren Teile den Strich nicht erreicht, bzw. überschreitet.

Flammpunktbestimmungen mit Apparaten, die sich bei der Kontrollprobe als unrichtig erwiesen, sind nicht statthaft.

Die praktischen Ergebnisse der Kontrolle von Brennkerosinen mit dem Abelschen Petroleumprober wären folgende:

Als zulässige Entflammungsminima sind in verschiedenen Staaten[1]) festgestellt:

1. In Deutschland und Österreich-Ungarn . . 21,0° C
2. „ England . . . . 22,8° C (73° F)
3. „ Rußland . . . . 28,0° C.

Man sieht also, daß das russische Brennpetroleum den höchsten Flammpunkt besitzt. Es ist ferner zu beachten, daß diese Norm von der russischen Regierung sowohl für das im Inlande konsumierte Petroleum, als für das Exportpetroleum gilt.

Zuletzt seien noch die Flammpunkte einiger Petroleumsorten (nach dem Abelschen Apparat) erwähnt:

Nr.	Petroleum (Kerosin)	Spezifisches Gewicht[2])	Flammpunkt nach Abel °C
1	Amerikanisches	0,798—0,800	23,5—27,5
2	Von Sumatra	0,805—0,815	26,0—27,5
3	Russisches	0,825—0,829	28,0—30,0
4	Von Borneo	0,828—0,836	25,0—25,5

In verschiedenen westeuropäischen Staaten ist man in bezug auf den Flammpunkt des Kerosins noch zu keiner allgemeinen Norm gekommen, was sich zum Teil auf die klimatischen Verhältnisse der Länder zurückführen läßt.

Es liegen in der Literatur folgende Daten vor[3]):

Nr.	Staat	Flammpunkt des Kerosins	Anmerkung
1	Frankreich	35° C	
2	Italien	35° C	Seit 1895 21° C
3	Schweiz	Wird nicht berücksichtigt	
4	Spanien	16° C	Apparat v. Granier
5	Portugal	100° F	Auch 150° F „water wite“
	„ für Leuchttürme .	300° F	
6	Belgien	21° C	
7	Holland	21° C	
8	Dänemark	21° C	
	„ für Leuchttürme . .	40° C	
9	Schweden	22° C	
	„ für Leuchttürme . .	40° C	
10	Norwegen	21° C	

[1]) Alexander Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung, 1892, S. 248.

[2]) Die Zahlen dieser Kolonne sind von A. Ragosin ermittelt. Die Kerosine sind hier eben nach dem spezifischen Gewicht geordnet.

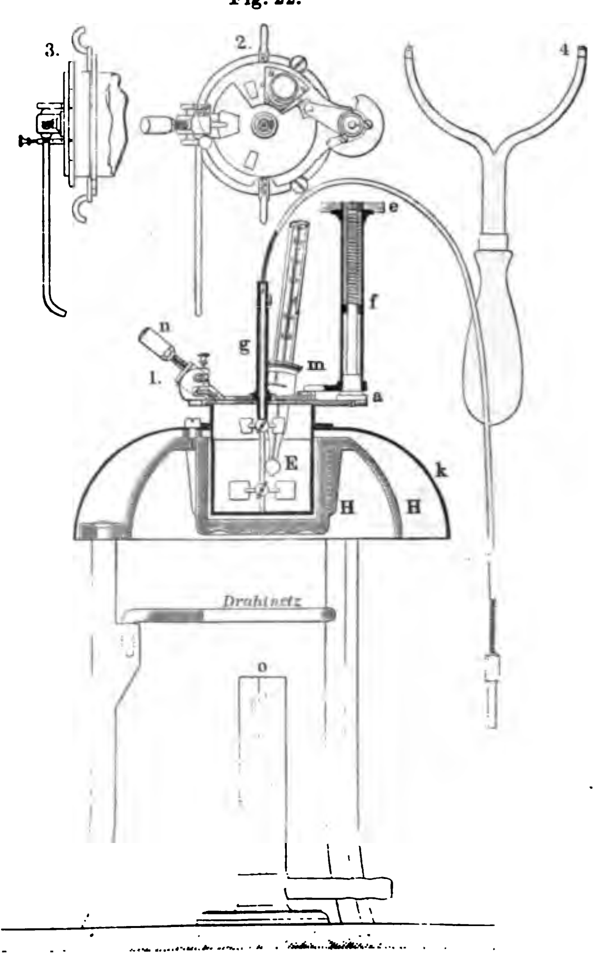
[3]) Njeftjanoje. Djelo. 1905, S. 1405.

Die Bestimmung des Entflammungspunktes mittels des Apparates von Martens und Pensky.

Dieser Apparat ist in Fig. 22 abgebildet und stellt eine Modifikation des Apparates von Abel und Pensky dar.

E ist das zur Aufnahme des zu untersuchenden Öles dienende Gefäß. Die Durchbrechungen seines Deckels sind durch einen Dreh-

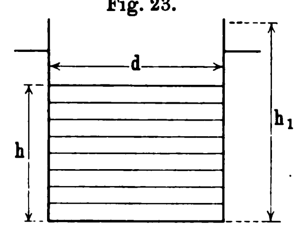
Fig. 22.



schieber verdeckt, und … ein Thermometer (in der Hülse *m*) und e… langsame und gleichmäßige Er… …llenen Heizkörper *H* vermitt… wird, und welcher

gegen starke Ausstrahlung durch einen isolierenden Luftmantel mittels der Schutzglocke L geschützt wird. Die Erwärmung erfolgt durch einen beigegebenen Gasbrenner o, bzw. Spirituslampe.

Fig. 23.



Die Prüfung des Entflammungspunktes erfolgt durch Öffnung des Schiebers mittels Drehung eines Handgriffes e, welcher an der hohlen Metallsäule f befestigt ist. Innerhalb f befindet sich eine Feder, die das Schließen der Deckelöffnung bei der Rückbewegung des Schiebers bewirkt. Die Zündvorrichtung besteht aus einem kleinen Gasbrenner n, der durch den Schieber bewegt wird und so das Flämmchen der Öffnung im Deckel des Ölgefäßes und somit auch den Öldämpfen zuführt.

Das Ölgefäß soll vorschriftsmäßig (Bakuer Vorschrift) folgende Dimensionen haben: $d = 52$ mm; $h = 34$ bis 34,5 mm; $h_1 - h =$ (Fig. 23).

Die Vorbereitung der Ölprobe und des Apparates.

Zur Probe dienen völlig entwässerte Öle, wobei die Entwässerung in einer der früher beschriebenen Weisen zu geschehen hat.

Der Apparat muß vor jeder Probe sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. Die Reinigung geschieht mit einem Lappen, alsdann mittels Petroleumäther und schließlich mit Fließpapier. Die letzten Spuren von Petroleumdämpfen werden durch trockene Luft verjagt, welch letztere durch Einblasen derselben mit dem Munde durch ein Chlorcalciumröhrchen geschieht. Die Beseitigung der Spuren von Petroleumdämpfen ist insofern von Wichtigkeit, als dadurch Erniedrigungen des gesuchten Flammpunktes eintreten können.

Das Zünden der Dämpfe kann, wie gesagt, durch eine Mineral- oder Rübölflamme geschehen, oder auch durch eine Gasflamme. Die Accisebehörden ziehen die Gasflamme der Ölflamme vor, da bei Anwendung von Ölflammen der Flammpunkt von derselben beeinflußt werden kann und Mißverständnisse entstehen können, auch dann, wenn das Öl des Zündlämpchens richtig gewählt, d. h. wenn der Flammpunkt derselben höher als der gesuchte Flammpunkt liegt. Um solchen Mißverständnissen vorzubeugen, bedient man sich bei amtlichen Untersuchungen stets der Gasflamme und, wo solche nicht zugänglich ist, der Acetylenflamme, wobei das Acetylen im Kippschen Apparate aus mit Wasser befeuchtetem Calciumcarbid dargestellt wird. — Das Zündflämmchen soll erbsengroß sein.

Die Ausführung des Versuches.

Das Ölgefäß wird mit dem auf den Flammpunkt zu prüfenden Öle **genau bis zur** Füllmarke (eingedrehtem Rand) angefüllt. Hiernach wird

der Deckel so auf dasselbe aufgesetzt, daß der vorragende Deckelfortsatz rechtwinkelig zur Verbindungslinie der beiden am Topfrande befindlichen Haken steht. Hierauf steckt man das Thermometer in die Hülse.

Der Heizkörper wird mittels der untergesetzten Lampe erhitzt, und zwar kann die Erwärmung anfänglich ziemlich rasch betrieben werden, bis das Thermometer etwa 20 bis 30° unterhalb der zu erwartenden Entflammungstemperatur steht. Dann wird das bis dahin zur Seite gedrehte Drahtgitter über die Heizlampe gebracht und die letztere entsprechend verkleinert.

Die Geschwindigkeit des Erwärmens wird vorschriftsmäßig folgendermaßen geregelt: Ist das Öl schon so erwärmt, daß seine Temperatur nur 20 bis 30° niedriger als der gesuchte Flammpunkt liegt, dann geschieht die weitere Erwärmung so, daß die Temperatursteigung etwa 3° in der Minute beträgt (vorschriftsmäßig 2 bis 4°). Die Prüfung beginnt eben 20 bis 30° vor dem erwarteten Flammpunkt, und zwar anfänglich durch je 2° und zuletzt durch je 1°. Wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit der Mineralöle [1]) müssen dieselben während des Erwärmens unbedingt mittels des Rührers gemischt werden [2]). Die Bewegung des Rührers mit dem Flügelwerk geschieht in der Weise, daß man den Spiraldraht und den Knopf durch zwei Finger dreht. Während des Eintauchens der Zündflamme unterläßt man das Rühren. — Ergibt sich bei dem Wiederholen des Versuches mit einer neuen Ölportion, daß der Entflammungspunkt nur um 1° von dem vorherigen differiert, so kann man den Versuch als beendet betrachten und als den gesuchten Flammpunkt das arithmetische Mittel beider Resultate annehmen.

Der Apparat von Pensky-Martens läßt sich auch bei nicht amtlichen Analysen recht gut als Petroleumprober anwenden. Man hat nur dann den Raum zwischen der inneren Wand des Heizkörpers *H* und der äußeren Wand des Ölbehälters *E* mit Wasser zu füllen, für welchen Zweck etwa 20 ccm Wasser genügen. Während also bei gewöhnlicher Anordnung des Apparates die Erwärmung des Öles durch eine warme Luftschicht geschieht, geschieht sie hier durch eine warme Wasserschicht. Ich habe vielfach diese Anordnung bei amtlichen Prüfungen angewandt und erhielt immer bis auf 0,5° C genaue Resultate.

Ehe ich das Kapitel über Apparate mit geschlossenem Ölreservoir verlasse, möchte ich noch einige interessante Bemerkungen von Aisinman [3]) erwähnen, und zwar über die Füllungsweise des Pensky-Martensschen Apparates.

---

[1]) Auch behufs gleichmäßiger Erwärmung.

[2]) Durch einfache Vergleichsversuche kann man sich von dem bedeutenden Einfluß des Rührens auf den Entflammungspunkt der Öle überzeugen.

[3]) S. Aisinman, Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Stuttgart 1897, S. 383.

Auf die von Aisinman bemängelte Füllungsweise des Apparates setzte die Charlottenburger Versuchsanstalt die Füllungsmarke um 4 mm tiefer. Damit sind nach Aisinmann diese Mängel noch nicht beseitigt. Er meint nämlich, daß der richtige Flammpunkt eines Öles so lange nicht gefunden werden kann, bis man die Ausdehnung der Öle während des Erhitzens unberücksicht läßt, da je nach der Temperatur und der Ausdehnung der Öle die entflammbaren Dämpfe sich bald mehr, bald weniger der Zündflamme nähern.

Aus diesen Rücksichten schlug Aisinman eine Korrektur vor, die für je 10° C 0,5 ccm beträgt.

Diese Korrektur in Betracht ziehend, berechnet Aisinman die zur Bestimmung des richtigen Flammpunktes notwendige Füllung des Ölbehälters, dessen normale Füllung 75 ccm beträgt, folgendermaßen: Ist der gesuchte Entflammungspunkt eines Öles $= x$, seine Anfangstemperatur $= 20^0$, so erwärmt sich das Öl beim Erhitzen auf x Grade um $(x - 20)$ Grad. Da ferner die Ausdehnung für je 10° C 0,5 ccm beträgt, so ist dieselbe für $(x - 20)$ Grad $\left(\frac{x-20}{10}\right) \cdot 0{,}5$ ccm.

Mithin ist die notwendige Füllung

$$75\,\text{ccm} - \left(\frac{x-20}{10}\right) \cdot 0{,}5 = n\,\text{ccm} = 76 - \frac{x}{20}.$$

Beispiel: Sei der richtige Entflammungspunkt eines Öles 160° C, dann ist die für die richtige Bestimmung desselben notwendige Füllung

$$n = 76 - \frac{160}{20} = 68\,\text{ccm}.$$

Soweit mir bekannt ist, macht man vorläufig von der erwähnten Korrektur weder in den amtlichen, noch in den Handelslaboratorien Anwendung.

Nach den Angaben der Bakuer Kommission sind die im Apparat von Pensky-Martens ermittelten Flammpunkte verschiedener Produkte vom Pyronaphth bis zum Goudron die folgenden:

Nr.	Produkte	Spez. Gewicht bei 15° C	Flammpunkt P.-M.[1]) °C
1.	Pyronaphth	0,855—0,865	mindestens 98
2.	Gasöl	0,865—0,885	„ 93
3.	Solaröl (leicht)	0,878—0,885	125
4.	Vaselinöl	0,885—0,895	135
5.	Spindelöl	0,895—0,900	150—185
6.	Maschinenöl	0,906—0,911	185—215
7.	Zylinderöl	0,911—0,920	218—245
8.	Viskosin (Valvolin)	0,925—0,930	290—310
9.	Masut für Schmierölbereitung .	0,908—0,916	160
10.	Goudron	0,935—0,945	255—300 und darüber[2])

[1]) P.-M. = Pensky-Martens.
[2]) Daten des Verfassers.

Fig. 24.

Die Bestimmung des Entflammungspunktes im offenen Tiegel.

Diese Anordnung ist im Apparate von Brenken (Fig. 24) getroffen, welcher, wie bereits auf S. 35 gesagt wurde, von den Kommissionen in St. Petersburg und Baku zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Naphtharückständen und Schmierölen vorgeschrieben wurde.

In das Sandbad *B* wird der Porzellantiegel *A* eingestellt, dessen Dimensionen aus der Fig. 24 zu ersehen sind. Der Tiegel wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bis auf 12 mm vom obersten Rand gefüllt. — In die Flüssigkeit wird ein Thermometer eingesenkt, und zwar so, daß die Quecksilberkugel ganz in die Flüssigkeit eintaucht, ohne jedoch die Wandungen des Tiegels zu berühren.

Zur Erwärmung dient eine Spirituslampe oder eventuell ein Gasbrenner. Die Einhaltung gleicher Bedingungen bei der Erwärmung ist für die Erzielung von vergleichbaren Resultaten von Wichtigkeit.

Die Flamme wird derart reguliert, daß die Temperatur um je 5° C in der Minute steigt. Die Zündung der entstehenden Dämpfe erfolgt durch Annäherung einer kleinen Flamme etwa von der Größe eines Roggenkornes (das läßt sich

wohl beim Anzünden eines Bindfadens von 1 mm Durchmesser erzielen). Bei Annäherung der Flamme darf dieselbe die Öloberfläche nicht berühren; sonst kann Erwärmung der obersten Flüssigkeitsschichten eintreten. Die Flamme soll nicht näher als 12 mm an die Oberfläche des Öles gebracht werden.

Man bewegt die Flamme über der Oberfläche des Öles so viel Sekunden, als der Durchmesser des Tiegels Centimeter enthält (also in unserem Falle 5 Sekunden).

Die erste Prüfung auf den Flammpunkt geschieht ungefähr 10 Grad unter der erwarteten Entflammungstemperatur [1]). Das Annähern der Flamme wird nach je 2° C Temperaturerhöhung bis zum Eintreten der Entflammung wiederholt.

Als Entflammung wird derjenige Moment betrachtet, bei welchem eine bläuliche, momentan erlöschende Flamme entsteht (es entzünden sich dabei die angehäuften Gase); die Flüssigkeit selbst entzündet sich, ohne auszulöschen, bei einer etwas höheren Temperatur als die der ersten Entflammung (ungefähr um 20° C höher).

Es versteht sich von selbst, daß das zu untersuchende Öl vor dem Versuche sorgfältig getrocknet werden muß, worauf schon früher mehrmals hingewiesen wurde.

Die eben beschriebene Vorschrift ist von der St. Petersburger Kommission ausgearbeitet.

Die Ergebnisse der Ölprüfung mit dem Apparat von Brenken sind folgende:

Nr.	Produkte	Spez. Gewicht bei 15° C	Min. Flammpunkt °C
1.	Gasöl (leichtes)	0,878—0,883	75
2.	Solaröl	0,881—0,891	125
3.	Spindelöl	0,896—0,900	150
4.	Maschinenöl	0,905—0,910	180
5.	Zylinderöl[2])	0,911—0,917	210
6.	„ [3])	—	300
7.	Naphtharückstände	0,910—0,915	130

Das Brenkensche Verfahren wird besonders zur Feststellung des Flamm- und Zündpunktes von Naphtharückständen (Masut) benutzt. Rückstände verschiedener Fundorte haben folgende Daten aufgewiesen:

[1]) Ist diese Temperatur überhaupt nicht bekannt so wird sie vor Beginn der Probe annähernd bestimmt.
[2]) Für mittleren Dampfdruck.
[3]) Für Hochdruck.

Nr.	Rückstände aus	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Flammpunkt °C	Entzündungspunkt °C
1.	Balachany (leichte) . . .	0,9093	147	161
2.	„ (schwere) . .	0,9140	127	148
3.	Ramany	0,9085	152	165
4.	Bibi-Eybath	0,9207	123	140

Auffallend in dieser Tabelle ist das hohe spezifische Gewicht der Rückstände aus Bibi-Eybath bei relativ niedrigem Flammpunkte [1]).

Zuletzt sei erwähnt, daß im offenen Tiegel der Flammpunkt stets höher ausfällt, weil die Dämpfe früher entweichen. Das bedingt die praktische Bedeutung des Verfahrens. Die Bestimmung des Zündpunktes ist selbstverständlich nur im offenen Tiegel möglich.

Viertes Kapitel.

Die Fraktionierung der Naphtha.

Abgesehen davon, daß Naphthabildungen in der Natur in allen Aggregatzuständen vorkommen, läßt auch das flüssige Erdöl Bestandteile anderer Aggregatzustände erkennen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich aus der Naphtha die gasförmigen Bestandteile aus, wodurch, wie wir gesehen haben, das spezifische Gewicht und der Entflammungspunkt dabei bedeutend steigen [2]), während bei niedrigen Temperaturen die Ausscheidung fester Substanzen, wie die Paraffine, möglich wird.

Will man aber die Natur eines Erdöles gründlich erforschen, so muß außer der Feststellung der chemisch-physikalischen Konstanten auch eine systematische Fraktionierung derselben vorgenommen werden. Dieselbe beruht im Wesen auf der Verschiedenheit der Eigenschaften der einzelnen Bestandteile, und je größer diese Verschiedenheit, desto vollständiger die Fraktionierung.

Zurzeit haben wir folgende Fraktionierungsmethoden:

a) Die Destillation (Fraktionierung auf heißem Wege),

b) die Fraktionierung auf kaltem Wege nach Charitschkoff und

c) die Filtration durch lange Kapillaren nach Day.

In dieser Reihenfolge wollen wir auch die einzelnen Fraktionierungsmethoden und die Ergebnisse derselben beschreiben.

---

[1]) Man vergleiche mit Tabelle II auf S. 33.

[2]) Kommen noch die Wirkungen des Sauerstoffs der Luft dazu, d… geht die Veränderung der Eigenschaften der Naphtha noch weiter. verwandelt sich ganz allmählich in Masut. Die Säurezahl (Acidit… auch, was auf eine Verharzung unter Bildung von Naphthensäu… zuführen ist.

a) Die fraktionierte Destillation der Naphtha und ihrer Produkte.

Diese ist wohl die älteste und verbreitetste Methode. Wohl unsere ıeisten **Kenntnisse** auf dem Gebiete der Naphthachemie haben wir ieser **Methode** zu verdanken. Es unterliegt keinem Zweifel, daß mit er **Vervollständigung** des Destillationsverfahrens im Laboratorium und uf **der Fabrik** die Chemie und Technologie der Naphtha große Fortchritte zu verzeichnen haben wird. Daß unsere gegenwärtigen Kenntıisse von der chemischen Beschaffenheit der Naphtha zurzeit recht knapp sind, wie wir später sehen werden; läßt sich eben auf die Unvollständigkeit unserer gegenwärtigen Destillationsmittel zurückführen.

So ist z. B. bei den meisten wissenschaftlichen Untersuchungen der Naphtha bis jetzt von der Destillation im Vakuum so gut wie kein Gebrauch gemacht. Fabrikmäßig wird die Destillation im Vakuum wohl durchgeführt, aber: 1. kann dabei von einer Fraktionierung in engen Grenzen, wie solche für wissenschaftliche Zwecke notwendig ist, keine Rede sein, und 2. läßt sich eine Evakuierung unter 75 mm auf der Fabrik nicht erreichen. Indessen ist anzunehmen, daß man durch Destillation im Vakuum Produkte von minimalem Zersetzungsgrade erzielen wird. Mit je geringerem Wärmeaufwande die Destillation geführt werden wird, desto kleiner wird die stattgehabte Racemisation[1]) der in der Regel optisch aktiven Derivate der Naphtha sein. Man sieht also, daß die Rotationskonstante als Maß der bei der Destillation stattgehabten Zersetzung betrachtet werden kann. Die Racemisation stellt gewissermaßen eine Vorstufe der Zersetzung dar.

In jüngster Zeit wurde von Krafft die Destillation im Vakuum des Kathodenraumes vorgeschlagen. Daß dieses Verfahren der Chemie überhaupt und der der Naphtha im besonderen ganz neue Aussichten verspricht, unterliegt keinem Zweifel. Alle Konstanten werden dann auf den Kathodenraum zu reduzieren sein.

Zuletzt sei noch die Destillation mittels Wasserdampfes oder mittels überhitzten Wasserdampfes erwähnt. Diese Naphthadestillation findet im Laboratorium wohl selten Anwendung. Die fabrikmäßige Ausführung derselben ist in den Lehrbüchern für Technologie der Naphtha genügend ausführlich beschrieben. Wir haben dort gesehen, wie sich der Destillationsprozeß auf der Fabrik Schritt für Schritt verfolgen läßt, welcher Zusammenhang zwischen dem spezifischen Gewicht, mithin auch dem Siedepunkte der Fraktionen und der Prozentausbeute an denselben sich feststellen läßt. Wir haben ferner die

---

[1]) ...t der Erdöle ist seit 1904 Gegenstand einer eingehenden ...r, und hoffe ich, die Resultate derselben in einer be... niederzulegen.

schönen Destillationskurven von Kwjatkowsky gesehen, welche es ermöglichen, so manche Aufgaben der Praxis recht leicht zu lösen [1]).

Es erübrigt nur noch, die Destillation im Laboratorium ausführlich zu besprechen, d. h. als chemisch-technische Untersuchungsmethode der Naphtha.

In meiner Laboratoriumspraxis bediene ich mich zu diesem Zwecke des Destillationskölbchens mit dem Claisenschen Dephlegmator [2]), da ich die Erfahrung gewann, daß andere Ansätze, wie der von Glinsky usw., namentlich bei den höheren Fraktionen sehr ungenaue Resultate geben. Auf diese Weise habe ich unter anderem die pennsylvanische Naphtha und die aus der Umgegend von Anapa (Kaukasus) untersucht und kam zu folgenden Resultaten:

Pennsylvanische Naphtha
(spez. Gew. 0,8088 bei 18° C).

Fraktionen °C	Spez. Gewicht bei 15° C	Ausbeute Proz.
80—110	0,7225	11,45
110—200	0,7744	27,64
200—250	0,8140	11,79
Kolbenrückstand	0,8618	48,21
Verluste	—	0,91
Zusammen	—	100

Naphtha aus Anapa
(spez. Gew. 0,8171 bei 15° C).

Fraktionen °C	Spez. Gewicht bei 15° C	Ausbeute Proz.	
Bis 125	0,7361	27,79	66,74 [3])
125—170	0,8131	20,31	
170—220	0,8195	18,64	
Kolbenrückstand	0,9052	31,96	
Verluste	—	1,30	
Zusammen	—	100	

Eine der Naphtha aus Anapa ähnliche Naphtha ist bei Charitschkoff in seinem bereits zitierten Werke über die russischen Erdöle verschiedener Fundorte beschrieben, und zwar unter dem Namen „Kubinsche Naphtha“. Die genaue Angabe der geographischen Verhältnisse konnte Herr Charitschkoff leider nicht erhalten; wahrscheinlich wird

[1]) Kwjatkowsky-Rakusin, Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha und ihrer Produkte. Berlin, Julius Springer, 1904.

[2]) Die Destillation der Produkte über 250° C geschieht im Vakuum.

[3]) Eine zweite Ölprobe ergab 73,32 Proz. Destillate.

das wegen des großen Gehaltes dieser Naphtha an wertvollem Benzin und Kerosin geheim gehalten.

Nach den von Akunjanz und Charitschkoff fast gleichzeitig ausgeführten Untersuchungen hat die kubinsche Naphtha folgende Zusammensetzung:

Fraktionen °C	Spez. Gewicht bei 15° C	Ausbeute Proz.	Flammpunkt °C
Bis 150	—	4,27	—
150—270	0,7797	49,26 } 67,16	23
270—300	0,8197	13,63	102
Rückstand	0,9790	32,49	135
Verluste	—	0,39	—
Zusammen	—	100,04	—

Die weitere Untersuchung dieser Naphtha ergab:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe . . . . 92,97 Proz.
Aromatische[1]) Kohlenwasserstoffe . . 7,03 „

Das Vorherrschen der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bedingt auch das niedrige spezifische Gewicht des kubinschen Erdöles.

Äußerlich und ihrer Zusammensetzung nach stellt diese Naphtha nach Charitschkoff ein fast vollständiges Analogon

Siedepunkte °C	Amerikanische Naphtha (Fraktion 50 bis 150° C)		Indische Naphtha (Fraktion 50 bis 150° C)	
	Spez. Gewicht	Ausbeute Proz.	Spez. Gewicht	Ausbeute Proz.
50	0,643		—	
60	0,647	4,56	0,656	2,10
65	0,652		0,660	
70	0,668		0,667	
75	0,671		0,685	
80	0,678	63,00	0,695	39,70
85	0,686		0,708	
90	0,692		0,722	
95	0,700		0,728	32,10
100	0,710		0,733	
110	0,719	20,54	0,741	
120	0,729		0,750	20,30
135	0,743	7,70	0,754	
150	0,785	4,20	0,774	5,80
Summa	—	100,00	—	100,00

[1]) In dieser Zahl sind die von konzentrierter Schwefelsäure absorbierbaren Verbindungen mit inbegriffen.

der pennsylvanischen Naphtha dar. Wie wir später sehen werden, läßt sich das Gesagte auch durch die optischen Eigenschaften, namentlich das Verhalten gegen das polarisierte Licht, bestätigen.

Der Liebenswürdigkeit des Herrn Fabrikdirektor Tzschucke in Tostedt (Prov. Hannover) verdanke ich vorstehende Destillationsresultate zweier Erdölfraktionen (50 bis 150° C) amerikanischen, bzw. indischen Ursprungs (s. Tabelle a. v. S.).

Warren de la Rue und Müller erhielten bei der Bearbeitung indischer Erdöldestillate mit Salpetersäure eine Nitroverbindung, die bei der Reduktion Anilin gab. Damit wäre die Anwesenheit von Benzol in dem indischen Erdöle bewiesen.

Von Biel (1879) liegt eine Destillation von amerikanischem Kerosin vor, die V. J. Ragosin in seinem Werke angibt:

Amerikanisches Kerosin [1])

Spezifisches Gewicht 0,7973
Flammpunkt . . . . 25° C
Entzündungspunkt . . . . 30° C

Fraktionen °C	Proz.	Spez. Gewicht	Zündpunkt °R
125—150	14,4	0,741	12,5
150—170	9,8	0,760	23
170—190	8,3	0,770	34
190—210	6,0	0,778	47
210—230	5,6	0,786	60
230—250	8,6	0,796	80
250—270	7,6	0,808	90
270—290	5,8	0,818	—
Rückstand	33,9	0,840	—
Summa	100,0	—	—

Auch fehlt es in der Literatur nicht an vollständigen Destillationen amerikanischer Rohöle. So hat Pompejus Bolley (Zürich) bereits 1863 die Erdöle aus Kanada und Pennsylvanien untersucht [2]). Für letztere erhielt er folgende Resultate (spezifisches Gewicht = 0,8166) (s. nebenstehende Tabelle):

Die wissenschaftliche Untersuchung der amerikanischen Erdöle verdanken wir in erster Linie Pelouze und Cahours, die den gesättigten Charakter der amerikanischen Kohlenwasserstoffe nachwiesen.

[1]) Bakuer Kerosin erwies beim Vergleich folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht 0,8101
Flammpunkt . . . . 29° C
Zündpunkt . . . . 32° C
Beginn des Siedens . . . . 121,6° C

[2]) Polytechnische Zeitschrift 1863.

Fraktionen °C	Spez. Gewicht	Ausbeute Gewichts-Proz.
Unter 81	0,670	2,75
81—100	0,702	4,30
100—120	0,715	5,65
120—150	0,731	6,95
150—200	0,757	8,83
200—250	0,788	15,23
250—350	0,809	29,70
350—400	0,858	15,89
Rückstand	—	8,60
Summa	—	97,90 [1])

Die fabrikmäßige Destillation läßt sich im Laboratorium nur sehr schwer nachahmen, und zwar nur bis auf Produkte mit einem Siedepunkte von 270° C. Höher siedende Produkte sind bis jetzt noch nicht untersucht worden, ungeachtet dessen, daß im Laufe der letzten 20 Jahre nach der Erforschung der chemischen Natur der Naphtha emsig gearbeitet wurde. — Der Grund dieser bedauernswerten Tatsache ist eben in dieser Schwierigkeit der Nachahmung zu suchen, aber auch darin, daß man von der Destillation im Vakuum wenig Anwendung machte. Bedient man sich aber im Laboratorium eines kleinen Destillierkessels mit einer Leitung von überhitztem Dampf, so ist auch damit das Ziel nicht erreicht, da man dabei die Siedepunkte der Destillate nicht bestimmen kann.

Welche Unterschiede man im Laboratorium und in der Fabrik erzielen kann, sieht man unter anderem aus den von Alexander Veith ausgeführten Untersuchungen der amerikanischen Naphtha. Veith erhielt nämlich bei der Destillation von Bradford-Rohöl vom spezifischen Gewicht 0,819 folgende Resultate:

Destillate	Im Laboratorium Proz.	Im Großen Proz.
Benzin	10,5	10—12
Petroleum	63,5	80
Paraffinöl	17,0	2
Koks und Verlust	9,0	6—8

Analog verhielt sich nach Veith ein rumänisches Erdöl, welches ergab:

Destillate	Im Laboratorium Proz.	Im Betriebe Proz.
Benzin	15	10
Leuchtöl	40—45	60

[1]) Die fehlenden 2,1 Proz. wären wohl als Verlust zu betrachten (Verf.).

Was nun die Laboratoriumsresultate der Destillation von Erdölen kaukasischer Fundorte[1]) anbetrifft, so liegen darüber unter anderem folgende im Laboratorium der Gebr. Nobel gewonnene Daten vor:

Prozentische Ausbeute an Destillaten und das spezifische Gewicht derselben.

Temperaturintervalle °C	Fundort und spezifisches Gewicht des Roböles			
	Balachany 0,8770	Bibi-Eybath 0,8605	Binagady 0,9130	Surachany[2]) 0,7850
100	—	1,84	—	12,85 (0,757)
120	—	—	—	—
140	—	—	—	—
150	10,75 (0,772)	11,82	5,4 (0,759)	40,50 (0,773)
160	—	—	—	—
180	—	—	—	—
200	11,0 (0,819)	17,02	10,75 (0,807)	37,80 (0,799)
220	—	—	—	—
250	5,75 (0,846)	—	8,73 (0,868)	—
260	—	—	—	5,85 (0,826)
270	—	15,97	—	—
280	—	—	—	—
300	—	—	—	—
305	9,75 (0,862)	—	10,52 (0,892)	—
Rückstand u. Verlust	62,75 (0,917)	52,45	64,60	3,00

Man sieht also, wie dürftig diese Laboratoriumsresultate für die Beurteilung der betreffenden Erdöle sind, und wie weit sie mit den Betriebsergebnissen auseinandergehen. — Über andere Erdöle liegen noch ärmere Laboratoriumsdaten vor: so z. B. über das aus Ssachalin, welches folgende Ausbeuten an Leuchtöl liefert:

---

[1]) Für Bakuer Erdöle sollen nach Veith die Laboratoriums- und Betriebsresultate bei der Destillation auf Leuchtöle nahezu übereinstimmen.

[2]) Dieser Fundort befindet sich in der Nähe des weltberühmten Tempels der Feueranbeter. Das Erdöl von hier ist das hellste und zugleich leichteste unter allen kaukasischen Erdölen und führt auch den Namen „weiße kaukasische Naphtha".

Insel Ssachalin	Spez. Gewicht	Leuchtöl in Proz.
Grube in der Nähe des Nyschen Meerbusens	0,895 ($17^1/_2{}^0$ C)	30 (150 bis 250°)
Grube in der Nähe des Dorfes Wal an dem Fluß Nutowo [1]	0,905	27 neben sehr wenig Benzin und viel Schmieröl

Eine besonders eingehende Untersuchung gab Charitschkoff für die benzinreiche Naphtha aus Grosny. Indem ich auf seine zahlreichen Spezialschriften und ganz besonders auf seine klassische Inauguraldissertation [2]) verweise, will ich hier nur das technisch Wichtigste anführen:

1. Dem spezifischen Gewichte nach steht die Naphtha aus Grosny der aus Baku (Balachany) sehr nah.
2. Bei der Destillation stellt sich eine Ähnlichkeit der Bibi-Eybathschen Naphtha heraus und ein wesentlicher Unterschied von der Bakuschen. Letztere gibt von der Fraktion 150° nur 4,5 Proz., während erstere, d. h. die Grosnysche, 10 bis 18 Proz. von demselben Destillate liefert, und ist das spezifische Gewicht höher als bei der Naphtha aus Baku.
3. Von der weiteren Fraktion bis 275° C liefert die Grosnyer Naphtha $1^1/_2$ mal weniger als die Bakuer.
4. Ferner sind die Grosnyer Naphtharückstände von den Bakuer grundverschieden. Während letztere, wie bekannt, relativ leicht sind und leicht beweglich, sind die Grosnyer im Gegenteil sehr dickflüssig. Es besitzen:

Grosnyer Naphtharückstände:

Spezifisches Gewicht	0,940
Ausflußdauer nach Engler	9 bis 14 Minuten.

Diese und manche andere Eigenschaften der Naphtha aus Grosny erschweren in hohem Grade ihre technische Verarbeitung. Jedoch ist es Charitschkoff gelungen, viele dieser Schwierigkeiten zu beseitigen.

Bei der Destillation im Laboratorium verhält sich die Naphtha aus Grosny nach Charitschkoff, wie folgt (s. Tabelle a. f. S. oben).

Diese Resultate beziehen sich auf eine Naphtha aus einem Achwerdoffschen, 118 Fuß tiefen Bohrloche und können als Mittelwerte betrachtet werden.

---

[1]) Diese Naphthaquellen gehören der englischen Gesellschaft: „The Saghalin and Amour Petroleum and Mining Syndicate Limited“.

[2]) Charitschkoffs Dissertation zur Erlangung der Würde eines Magister der chemischen Technologie. „Die Untersuchung des Grosnyschen Erdöles und die auf wissenschaftlichen Grundlagen basierenden Verarbeitungsmethoden derselben“ (Wladikawkas, 1902).

[illegible] die Eigenschaften [illegible] Viskosität = 4' 40"). [illegible] besitzen die Viskosität

[illegible] Viskosität nach Engler = 2' 30" und [illegible]

[illegible] 0,940 Bez. „Schmiermasut".

Nr. der Fraktionen	Grenzen der spez. Gewichte	Proz. (bezogen auf Naphtharückstände) Proz.	Spez. Gewicht	Viskosität nach Engler
1.	Anfang	—	—	—
2.	Bis 0,880	6,7	0,873	1′ 4″
3.	0,880—0,890	2,83	0,886	1′ 7″
4.	0,890—0,900	7,7	0,889	1′ 20″
5.	0,900—0,910	5,2	0,901	1′ 40″
6.	0,910—0,927	7,8	0,907	2′ 12″
7.	0,927—0,935	8,0	0,916	3′ 12″
8.	**0,935—0,940**	6,0	**0,922**	**4′ 40″**
9.	0,940—0,945	7,8	0,929	9′ 27″
10.	0,945—0,950	6,8	0,937	10′ 11″
11.	0,950—0,955	2,83	0,941	—
12.	0,955—0,960	4,9	0,953	—
13. } 14. }	0,996	2,83	{ 0,965 { 0,983	— —

der Zylinderöle, während Nr. 11 und 12 zu den Valvolinölen gezählt werden können. Nr. 13 ist ein typisches Valvolin, d. h. seine Viskosität steht zwischen der des Zylinderöles und des Vaselins. Fraktion Nr. 14 besitzt vaselinartige Konsistenz (bei gewöhnlicher Temperatur). Der Rückstand von der Destillation stellt ein festes Harz dar und zwar von muscheligem Bruch.

Man sieht also, daß das Masut aus Grosny nur wenig eigentliches Maschinenöl liefert, dafür aber sind die letzten Fraktionen vortreffliche Zylinderöle und Valvoline. Darin besteht der Unterschied im Verhalten des Bakuschen Masuts gegen Destillation. Es wird also in diesem Sinne die Grosnyer Schmierölindustrie zu richten sein namentlich auf die Darstellung von Zylinderölen, Valvolinen und Mineraltalg, d. h. von Schmierölen höchster Viskosität und mithin auch von höchstem Wert. — Der Dampfverbrauch wird dabei allerdings sehr groß sein. Auch kommen andere eigentümliche Umstände in Betracht, deren Besprechung uns hier zu weit führen würde.

Im Anhange wird eine Reihe von Destillationsresultaten verschiedener Erdöle angegeben werden.

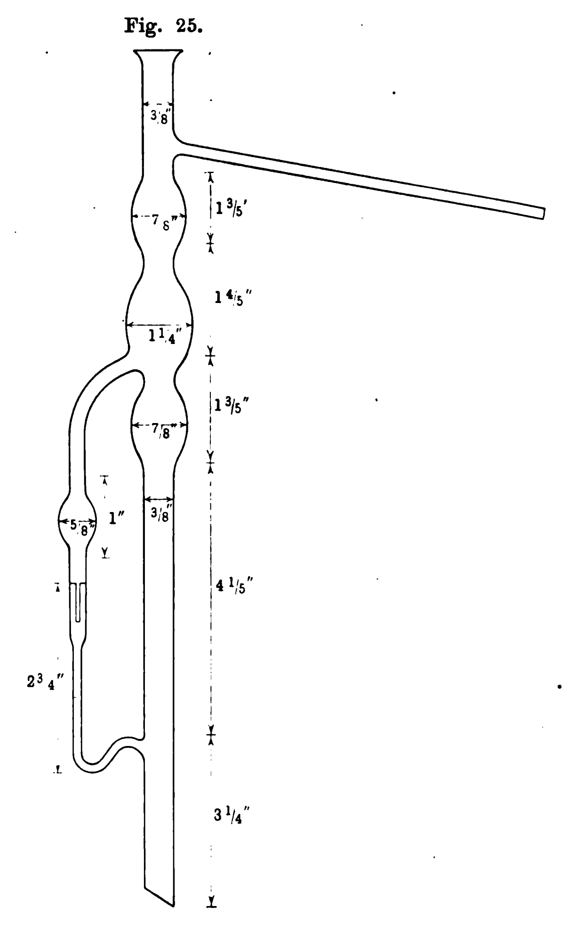
Nach dem bereits Gesagten ist es klar, daß zur endgültigen Orientierung über den technischen Wert einer Rohnaphtha nur die fabrikmäßige Destillation, wenn auch im kleinen, geeignet ist. Die Destillation im Kolben gibt im allgemeinen nur manche annähernde Andeutung. Ungeachtet dessen schreibt die Bakuer Kommission die Laboratoriumsdestillation zur Untersuchung der Rohnaphtha, des Gasolins, des Benzins und des Kerosins vor, während die Petersburger Kommission die Destillation im Kolben nur auf Benzine und Kerosine anwendet.

Die fraktionierte Destillation der Rohnaphtha.

(Bakuer Vorschrift [1]).

Nach dem Vorschlage von Prof. Engler (1886) benutzt man die fraktionierte Destillation als sicheren Anhaltspunkt für die Brennölausbeute eines Erdöles. Neben den üblichen Destillier-

Fig. 25.

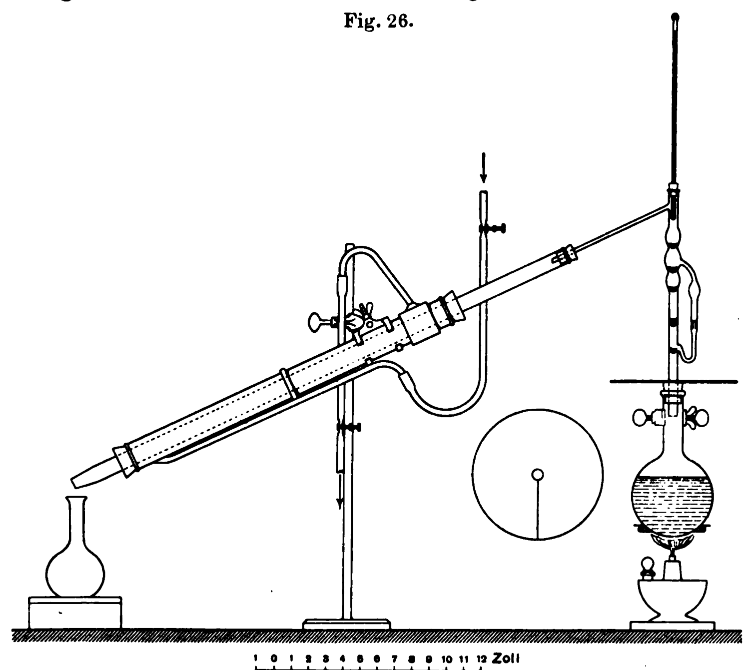


vorrichtungen mit Ansatz nach Claisen usw. bedient man sich zu diesem Zwecke vorwiegend des Englerschen Apparates mit irgend einem Dephlegmator. Die Bakuer Kommission schreibt den in Fig. 25 abgebildeten Dephlegmator von Glinsky vor und zwar mit fünf Platinnetzen. Diese letztere Vorrichtung soll, wie gesagt, den Betriebsverhältnissen sehr nahe kommen, vorausgesetzt, daß man die nächstfolgenden Vorschriften streng einhält.

[1]) Die Übersetzung dieser Vorschrift ist fast wörtlich. (Verfasser.)

250 g entwässerter Naphtha (die Entwässerung geschieht wie bei der Ermittelung des spezifischen Gewichtes) werden in einen 500 ccm fassenden Glaskolben gebracht, der mit dem Ansatz von **Glinsky** mit fünf Platinnetzen versehen ist (Fig. 26). Der Kolben selbst wird mit sechs bis acht Drahtnetzreihen umwickelt und von oben mit einer Asbestschnur. Die Dimensionen des Dephlegmators sind aus der Zeichnung zu ersehen. Das Thermometer wird so eingestellt, daß die Quecksilberkugel etwas unterhalb des Ableitungsröhrchens sich befindet.

Fig. 26.



Während des Destillierens ist die Flamme des Brenners fortwährend vor Wind zu schützen. Die Destillation selbst wird derart geführt, daß man drei Fraktionen auffängt, und zwar: 1. Alles, was bis 124° C überdestilliert, 2. bis 270° C und 3. bis 280° C. Die Destillationsgeschwindigkeit wird so geregelt, daß in der Minute etwa 2 g (2,5 ccm) überdestillieren. Steigt die Temperatur bis auf etwa 125°, so regelt man derart die Flamme, daß die Temperatur konstant 125° bleibt, und die Menge des Destillates zwei Tropfen im Laufe von 5 Sekunden nicht überschreitet (d. h. 0,5 g oder 0,6 ccm in der Minute). Ist das erreicht, so wird das Auffangen der ersten Fraktion als beendet betrachtet und die Flamme wieder so geregelt, daß in der Minute, wie früher, 2,5 ccm oder 2 g überdestillieren. In der Nähe von 270° C destilliert man mit denselben Vorsichtsmaßregeln wie in der Nähe von 125° C. Dasselbe gilt von dem Auffangen der dritten Fraktion, d. h. 270 bis 285° C.

Die so gewonnenen Destillate werden auf das spezifische Gewicht und den Entflammungspunkt geprüft; findet man dabei, daß das spezifische Gewicht der Fraktion 125 bis 270° unter 0,825 ($^{15}/_{4}$) liegt, so wird zu dieser Fraktion ein Teil oder die ganze dritte Fraktion zugesetzt, so daß das Gemisch das spezifische Gewicht 0,825 erhält.

Die Rückstände werden auf das spezifische Gewicht und den Gefrierpunkt geprüft. Die Ausbeute an Fraktionen und Rückständen wird in Gewichtsprozenten gemessen. Der Destillationsverlust wird zur I. Fraktion bis 125° C zugesetzt.

Zur Bestimmung der Verwendbarkeit einer Rohnaphtha für Schmierölbereitung wird eine zweite Destillation derselben Naphtha vorgenommen. In einen 2000 ccm fassenden Kolben werden 1000 g Naphtha eingefüllt. Die Destillation wird unter Anwendung des Ansatzes und Einhaltung derselben Vorsichtsmaßregeln wie die erste Destillation geführt. Aufgefangen wird aber nur eine Fraktion und zwar bis 200° C. Bei dieser Destillation wird das spezifische Gewicht, die Viskosität und der Kältepunkt der Rückstände bestimmt.

Die fraktionierte Destillation des Rohgasolins.

1000 g des Gasolins werden in einen 2 Liter fassenden Kolben mit dem Dephlegmator von Glinsky gebracht, wobei der Kolben nicht umwickelt wird. Von Fraktionen werden aufgefangen: I. Fraktion: alles, was bis 70° C überdestilliert, II.: bis 75° C, III.: bis 80° C usw. und die letzte Fraktion: bis 95° C. Je nach dem spezifischen Gewichte der Fraktionen wird ein Gemisch hergestellt, dessen spezifisches Gewicht nicht über 0,720 $^{15}/_{4}$° sein soll. Die Menge des so erhaltenen Gemisches kann als Maß der Prozent-Ausbeute an Benzinen erster und zweiter Sorte bei der fabrikmäßigen Verarbeitung des Gasolins dienen. Alles, was von den Fraktionen nach der Herstellung des erwähnten Gemisches (spezifisches Gewicht nicht über 0,720) nachbleibt, + Fraktion 95 bis 125° C, wird als Abfall betrachtet, während der über 125° C überdestillierende Rest Kerosin repräsentiert.

Die fraktionierte Destillation des Benzins.

Zur Fraktionierung des fertigen Benzins werden 300 g desselben in einen 500 ccm fassenden Kolben mit dem Dephlegmator von Glinsky, aber ohne Drahtnetzumhüllung, gebracht. Die Geschwindigkeit der Destillation ist wie bei der Rohnaphtha zu wählen. Irgendwelche bestimmte Anforderungen festzustellen, denen das Benzin inbezug auf die fraktionierte Destillation entsprechen soll, ist nicht möglich. Dieselben richten sich vielmehr ganz und gar nach den vom Käufer und Verkäufer verabredeten Eigenschaften, die bei verschiedenen Benzinen verschieden sind. Es soll hier die Art und Weise angegeben werden in der die Destillation zu führen ist, aber nicht die Temperaturintervalle, innerhalb welcher die Fraktionen aufzufangen wären.

Die fraktionierte Destillation des Kerosins (Petroleums).

Dieselbe geschieht in derselben Vorrichtung und mit denselben Zugehörigkeiten wie die Fraktionierung der Rohnaphtha. Was nun die Auffangsgrenzen der Fraktionen anbetrifft, so richten sich dieselben nach den kontraktmäßig festgestellten Bedingungen und Anforderungen.

b) Die kalte Fraktionierung der Naphtha.

Bereits in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts hat der berühmte Buttleroff die Idee ausgesprochen, daß die fraktionierte Destillation für die wissenschaftliche Erforschung der Natur der Naphtha nicht ausreichend ist. Es wäre dazu vielmehr notwendig, ein Lösungsmittel zu finden, welches die Scheidung der Fraktionen auf kaltem Wege ermöglichen soll, d. h. durch bloße Lösung und nachherige Fällung, wobei jede bei der Destillation mögliche Zersetzung ausgeschlossen wird.

Die Betriebsergebnisse der Destillation und ganz besonders der mit überhitztem Dampf haben immer mehr zu Vermutungen Veranlassung gegeben, daß dabei entschieden unentbehrliche Nebenprozesse stattfinden, die unerwartete Eigenschaftsänderungen der Fraktionen hervorrufen, und auf die Wirkung des Wasserdampfes, der Luft usw. auf die Naphthene zurückzuführen sind. Nur auf solche Weise kann man sich z. B. erklären, warum die Acidität mancher Destillate höher ausfällt als die der verarbeiteten Rohnaphtha.

Mit Rücksicht darauf und die zahlreichen Mängel der Laboratoriumsdestillation, besonders ohne Anwendung von Vakuum, in Betracht ziehend, kamen mehrere Gelehrte, unter anderen Markownikoff und besonders M. J. Konowaloff in Moskau [1]), zum Schlusse, daß nur die Methode der successiven (fraktionierten) Lösung den richtigen Weg zur Fraktionierung der Naphtha geben wird.

Auch hat es an Versuchen in dieser Richtung nicht gefehlt. So haben Riche und Halphen im Jahre 1894 folgende Veröffentlichung gemacht: „Ein neues Verfahren zur Erkennung der Herkunft von Mineralschmierölen und Residuen [2])". In dieser Schrift besprechen die Verfasser die Löslichkeit der russischen und amerikanischen Erdölfraktionen in einer Mischung aus gleichen Teilen Chloroform und Alkohol. Es liegen ferner Versuche mit Alkoholäther vor. Obgleich die genannte Arbeit nicht in jeder Beziehung als abgeschlossen betrachtet werden kann, haben die Schlußfolgerungen aus derselben doch einiges Interesse. Sie kamen nämlich unter anderem zu dem Schlusse, daß das amerikanische Kerosin bei ein und demselben spezifischen Gewicht in dem erwähnten Gemisch von Lösungsmitteln weniger löslich ist als das russische. Von einer Isolierung der Fraktionen auf

---

[1]) Z. Z. Kijew.

[2]) Dingl. Polyt. Journ. 4, 295.

Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit machen aber die Verfasser noch keine Erwähnung.

Es war Aisinman, der zuerst das Prinzip „der kalten Fraktionierung" aussprach [1]) und dasselbe als technisch durchführbar erklärte. In kurzen Zügen lassen sich die Aisinmanschen Resultate folgendermaßen zusammenfassen: Es gelang ihm, aus den Naphtharückständen zwei technische Fraktionen auszuscheiden, von denen die eine lösliche ein (wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt) allen Eigenschaften nach aus Spindelöl und Maschinenöl bestehendes Gemisch darstellt, während der Rückstand aus echtem Zylinderöl besteht. Daraus zog Aisinman den wichtigen Schluß, daß man auf kaltem Wege dieselben Fraktionen ausscheiden kann wie auf dem Wege der Destillation, nur mit dem Unterschiede, daß die kalten Fraktionen bedeutend reiner sind, und zwar weil dabei die Möglichkeit einer Zersetzung völlig ausgeschlossen ist.

Ferner machte Aisinman darauf aufmerksam, daß die dunkle Farbe der Residuen bei allen Manipulationen störend wirkt, weshalb eine vorherige Raffinierung der Residuen mit etwa 15 proz. Schwefelsäure [2]) notwendig wird. Die beabsichtigte Vollendung der interessanten Arbeit wurde von Aisinman indessen nicht gemacht, weshalb die weitere Entwickelung der Idee von Aisinman und ihre experimentelle Verwirklichung Charitschkoff auf sich nahm.

Dieser, auf den verschiedensten Gebieten der technischen und wissenschaftlichen Chemie der Naphtha unermüdliche Forscher widmete der „Fraktionierung der Naphtha auf kaltem Wege" eine spezielle Schrift (Baku, September 1903), die einzig in der Literatur dasteht. Indem ich den Leser auf die Originalschrift verweise, möchte ich hier nur erwähnen, daß dieselbe die Frage technisch und wissenschaftlich fast vollständig erschöpft nnd die interessantesten Beziehungen zwischen den einzelnen kaukasischen Erdölen klarlegt.

Speziell die technische Durchführung der im Laboratorium gemachten Versuche im Großen scheint Charitschkoff keine Schwierigkeit zu bieten. Von dem Prinzip ausgehend, daß der Amylalkohol [3]) als Lösungsmittel und Äthylalkohol (denaturierter Spiritus) als Fällungsmittel sich beide regenerieren lassen, macht Charitschkoff sogar einen Kostenanschlag für eine Fabrik zur kalten Fraktionierung der Naphtha. Die Anführung des Kostenanschlages würde uns hier zu weit führen. Hier sei nur angegeben, daß eine Fabrik zur Verarbeitung

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 2, 297. Russische Übersetzung der Schrift in Nr. 4 der Arbeiten der Bakuer Sektion der Kaiserl. Russ. Techn. Ges. 1895 (Juli - August).

[2]) Charitschkoff nimmt zur Raffinierung der Balachanyschen Naphtha 10 Prozent Schwefelsäure, bei der Naphtha aus Bibi-Eybath, Grosny und Berekey (Gebiet Daghestan) 20 Prozent und nicht weniger als 15 Prozent.

[3]) Fuselöl.

von 10000 Pud (à 16 kg) Residuen auf Schmieröle etwa 55000 Rubel kosten muß. Hierin verstehen sich vier Fällungsreservoire, drei Verdampfer, ein Rektifizierapparat usw. Die Kosten der üblichen Raffinierapparate sind hier nicht eingeschlossen. — Es sei schließlich auf die wirtschaftlich hoch wichtigen Aussichten der Spiritusindustrie, die auf solche Weise in neue Beziehungen zur Naphthaindustrie kommt, hingewiesen: 1. Einerseits finden die lästigen Abfälle an Fuselöl innerhalb des Landes Verwendung, während das jetzt nur durch die Vermittelung des amerikanischen Parfümeriemarktes möglich wird, und 2. findet der denaturierte Spiritus ein neues Absatzgebiet. — Zuletzt sei noch erwähnt, daß die auf kaltem Wege gewonnenen Mineralöle völlig neutral sind, da alle Säuren in den Alkoholen gelöst bleiben. Ferner ist auch anzunehmen, daß das spezifische Gewicht [1]) der kalten Fraktionen höher ist als das der heißen, die oft Zersetzungsprodukte enthalten.

Die wichtigsten wissenschaftlichen Ergebnisse der Arbeit von Charitschkoff sind folgende. Als Material zur Fraktionierung wurden in erster Linie Rückstände (Masut) aus Erdölen verschiedener kaukasischer Fundorte benutzt, während als Lösungsmittel Amylalkohol und als Fällungsmittel denaturierter Spiritus genommen wurde. Bei der Fraktionierung wurden die hochsiedenden Schmierölfraktionen beabsichtigt, bei deren Darstellung auf heißem Wege die Wahrscheinlichkeit einer Zersetzung am größten ist. Vor der Auflösung in Amylalkohol werden die Residuen [2]), wie gesagt, zuerst mit Schwefelsäure behandelt und alsdann mit Natronlauge neutralisiert.

Die Raffinierung der Residuen, besonders der Grosnyschen von hoher Viskosität, bietet manche Schwierigkeiten. Es soll daher das Raffinierverfahren von Charitschkoff angeführt werden. Die abgewogene Residuenmenge wird in $^1/_2$ Volumen Petroleumäther vom spez. Gew. 0,660 aufgelöst. Die Lösung wird portionenweise mit Schwefelsäure behandelt, die ebenfalls portionenweise zugesetzt wird, und zwar bis zur Bildung eines halbflüssigen Harzes. Letzteres wird in einen Kolben mit Wasser gegossen und geschüttelt. Das Waschwasser wird im Scheidetrichter abgezogen, während die Ölschicht mehrmals mit verdünnter Natronlauge von 3° Bé [3]) gewaschen wird, und zuletzt über festem Kali (oder Natron) stehen lassen. Das abgestandene Öl wird filtriert, und der überschüssige Petroleumäther im Abzugsschrank oder an der Sonne verdampft. Das so präparierte Öl wird mit dem $1^1/_2$ fachen Volumen Amylalkohol vom Siedepunkt 130 bis 131° C bei 760 mm versetzt und alsdann kalt fraktioniert.

[1]) Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der kalten Fraktionen des Erdöles ist zurzeit noch nicht abgeschlossen.

[2]) Zur Verarbeitung werden etwa 1200 g genommen.

[3]) Die Neutralisation mit Natronlauge geschieht am besten unter Eiskühlung.

Die Fällung der Fraktionen geschieht durch Zusatz von Äthylalkohol in der Menge von 5 Proz., auf die Menge des Lösungsmittels bezogen. Beim Fällen der letzten Fraktion setzt man 100 Proz. vom Fällungsmittel (Äthylalkohol) zu.

Aus der Grosnyschen Naphtha wurden auf kaltem Wege isoliert:

$C_{19}H_{36}$,	Gefrierpunkt unter 20° C,	d_{15}^{15} = 0,8935		
$C_{21}H_{40}$	„ bei 12° C,	„ = 0,9050	alle flüssige	
$C_{22}H_{42}$	„ „ 12° C,	„ = 0,9080	Kohlen-	
$C_{24}H_{46}$	„ „ 12° C,	„ = 0,9130	wasserstoffe	
$C_{35}H_{68}$	„ „ 6° C,	„ = 0,9160		

Vaselinartige Kohlenwasserstoffe und Harz.

Die hier in homologer Reihenfolge aufgezählten Fraktionen fallen bei kalter Fraktionierung im Gegensatz zur fraktionierten Destillation in umgekehrter Reihenfolge aus, d. h. zuerst die spezifisch schwersten, wie die Vaseline und Zylinderöle usw., und dann die leichteren, wie die Spindel- und Maschinenöle.

Das ausgeschiedene Vaselin hat, wie die Elementaranalyse zeigt, folgende Zusammensetzung:

C = 85,35 Proz.,
H = 10,92 „
O = 3,73 „ (Differenz).

Es entsteht also die Frage, ob Vaselin nunmehr als Kohlenwasserstoff oder als eine Sauerstoffverbindung betrachtet werden soll [1]).

Der Kohlenwasserstoff, $C_{19}H_{36}$, ist nach seinem Verhalten gegen Schwefelsäure zu den Dipentamethylenen zu zählen. Die übrigen Kohlenwasserstoffe der Grosnyschen Naphtha sind mit den hexahydrogenisierten Diphenylen identisch.

Vergleichende kalte Fraktionierung der wichtigsten kaukasischen Erdöle. Diese von Charitschkoff ausgeführte Arbeit ist den Resultaten nach besonders wertvoll. Sie ergab, wie wir bald sehen werden, nicht nur die wichtigsten technischen Eigenschaften der betreffenden Erdöle, wie z. B. die Verwendbarkeit derselben auf Schmierölverarbeitung usw., sondern auch den genetischen Zusammenhang zwischen den wichtigsten kaukasischen Erdölen. Die kalte Fraktionierung ermöglicht die Darstellung der Destillate von höchstem Siedepunkte, höchstem spezifischen Gewichte und höchster Viskosität, was bis jetzt im Laboratorium unausführbar war. Beachtet man, daß gerade die Menge dieser hochsiedenden Anteile der Naphtha die größte ist und etwa 65 Proz. beträgt, so sieht man, wie mangelhaft unsere

---

[1]) Die vaselinartigen Substanzen zeigen abnorme Depressionen. Der Sauerstoff ist wahrscheinlich in Form von Hydroxylgruppen enthalten, die den Vaselinen den Charakter von Alkoholen verleihen.

isherigen chemischen Kenntnisse über die Naphtha erscheinen müssen, venn sie sich kaum auf ein Drittel ihrer Bestandteile erstrecken.

Die nach der Fällung der Schmierölfraktionen aus raffinierten Residuen zurückbleibende Lösung, aus der durch Zusatz von Äthylalkohol nichts mehr gefällt wird, enthält wesentlich Solaröle und Astralin, also Produkte, die für Schmierzwecke im allgemeinen nicht verwendbar sind. Die Schmieröldestillate fallen dagegen aus der Lösung in Amylalkohol durch Zusatz von Weingeist aus, und zwar in der auf voriger Seite angegebenen Reihenfolge.

Auf solche Weise kommt man zu folgender Regel für die Verwendbarkeit eines Erdöles für Schmierölbereitung: Der Gehalt an Schmierölen in einem nach Abtreiben von Benzin und Kerosin mit Schwefelsäure raffinierten Erdöle ist direkt proportional dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen, welche in einem Gemische von gleichem oder nahezu gleichem Volumen Amyl- und Äthylalkohol unlöslich sind.

Daraus ergibt sich ein einfaches analytisches Verfahren zur Prüfung eines Erdöles auf seine Verwendbarkeit für Schmierölbereitung. Mit Rücksicht auf das bereits Erörterte bedarf das Verfahren wohl kaum einer weiteren Beschreibung, da es sich von selbst versteht. Es wäre vielleicht noch hinzuzufügen nötig, daß man sich an Stelle der Scheidetrichter, deren Anwendung mit großen Materialverlusten verbunden ist, der Meßzylinder mit Glashähnen bedienen kann (etwa 300 ccm Inhalt).

Die Ergebnisse der kalten Fraktionierung der vier wichtigsten Repräsentanten der kaukasischen Erdöle sind aus nachstehender Tabelle zu ersehen [1]), in der d das spezifische Gewicht und V_{50} die Viskosität bei 50° C bedeutet.

Aus dieser tabellarischen Übersicht der kalten Fraktionierung ist zu ersehen, daß die größte Schmierölausbeute die Balachansche (Baku-)Naphtha liefert, dann kommt die aus Grosny und zuletzt die aus Bibi-Eybath und Berekey. Für letztere ist ferner der bedeutende Gehalt an Spindelölen charakteristisch, für das Erdöl aus Bibi-Eybath der hohe Gehalt an wertlosen, durch H_2SO_4 zerstörbaren Harzbestandteilen.

So viel über die kalte Fraktionierung in technischer Beziehung. Wir wollen nun sehen, welche wissenschaftlichen Schlüsse man aus derselben ziehen kann.

Die auf kaltem Wege gewonnenen Fraktionen aus den genannten vier kaukasischen Erdölen wurden der Einwirkung von chemischen Agenzien unterworfen. Es stellte sich dabei ein gleiches Verhalten gegen dieselben heraus.

---

[1]) Wie gesagt, ist hier bei allen Erdölen die Rede von den Rückständen, und die Prozentausbeuten beziehen sich ebenfalls auf die Rückstände und nicht auf die Rohnaphtha.

Nr. der Fraktionen	Provenienz der Rückstände							
	Balachany [1])		Grosny [2])		Bibi-Eybath		Berekey [3])	
	d	V_{50}	*d*	V_{50}	*d*	V_{50}	*d*	V_{50}
1.	—	—	Vaselin		—	—	—	—
2.	0,9141	24′ 1″	0,9136	38′ 30″	0,9267	120′ 4″	0,9003	11′ 4[illegible]
3.	—	—	0,9100	31′	—	—	0,8978	7′ [illegible]
4.	0,8935	7′ 22″	0,9032	14′	0,9190	38′ 2″	—	—
5.	—	—	0,9066	10′ 30″	—	—	0,8948	5′ 5[illegible]
6.	0,8847	2′ 18″	0,9080	18′	0,9100	ungen. Menge	—	—
7.	—	—	0,9048	12′ 10″	—	—	0,8899	4′ 8′
8.	—	—	0,9024	7′ 30″	—	—	—	—
[G]esamtausbeute an Schmierölen . .	51,8 Proz.		36,7 Proz.		18,6 Proz.		15,4 Proz.	
[I]m Alkoholgemisch löslicher Teil .	0,880	20 Proz. Ausbeute	0,8935	2′ 10″	Harz u. Vaselin		0,8871	41,5 P[roz.] Ausb[eute]

Bromwasser wird sehr langsam entfärbt.

Brom übt keinen merklichen Einfluß aus.

Chamäleonlösung (1 Proz. $KMnO_4$) verhält sich sowohl in neutraler, wie in alkalischer Lösung so gut wie indifferent.

Salpetersäure 1,5 Proz. verhält sich ebenfalls indifferent.

Schwefelsäure erleidet eine Dunkelfärbung beim Ausschütteln mit Kohlenwasserstoffen, und nach zweiwöchentlichem Stehen des Gemisches tritt vollständige Auflösung des Kohlenwasserstoffes ein. Das Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt die Reaktion bis auf wenige Stunden. Nur seltene Kohlenwasserstoffe machen in dieser Beziehung eine Ausnahme.

Aluminiumbromid in Gegenwart von überschüssigem Brom wirkt sehr energisch unter Bildung von Perbromiden, die aus heißem Benzol kristallisieren.

Alle diese Tatsachen und die sie bestätigenden Elementaranalysen lassen folgenden Schluß als begründet erscheinen: **Die Erdöle aus Baku und Grosny haben gleiche Zusammensetzung. Die Unterschiede im Verhalten gegen Destillation und in der technischen Verarbeitung beruhen also nicht auf der verschiedenen Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe, sondern auf dem relativen Gehalt an denselben.**

---

[1]) Die Balachanschen Rückstände haben ein spezifisches Gewicht in unraffiniertem Zustande: 0,9078; raffiniert mit 11,3 Proz. H_2SO_4 spez. Gew. = 0,8932.

[2]) Das spezifische Gewicht des Grosnyschen Schmiermasuts ist 0,9405.

[3]) Zur Verarbeitung wurde der Laboratoriumsrückstand von der Destillation bis auf 250° C genommen.

Die Reaktionen mit H_2SO_4 und $AlBr_3$ beweisen, daß die Erdöle aus Baku, Grosny und Berekey frei sind von Homologen des Disuberyls; mithin bestehen diese Erdöle aus hydrogenisierten Diphenylen, die vorläufig synthetisch noch nicht dargestellt worden sind.

Da die Erdöle aus Grosny, Balachany und Bibi-Eybath [1]) voll und ganz als Repräsentanten dieser Fossilien im nördlichen und Transkaukasien betrachtet werden können, so kann man wohl annehmen, daß die qualitative Zusammensetzung der kaukasischen Erdöle bei allen dieselbe ist, und daß die Unterschiede nur rein quantitative sind.

Mit dem Gesagten wären aber die wissenschaftlichen Schlüsse aus der kalten Fraktionierung noch nicht erschöpft.

Wir haben gesehen, daß die Erdöle verschiedener Fundorte verschiedene Schmierölausbeuten liefern (S. 70). Die Naphtha aus Grosny nämlich liefert zuerst Vaselin, alsdann flüssige Zylinderöle usw., während die Solaröle in der Alkoholmischung in Lösung bleiben. Die Naphtha aus Balachany liefert keine Vaseline, dafür aber viel Öl vom spez. Gew. 0,914 aufwärts, wobei der größte Teil der Kohlenwasserstoffe von diesem spezifischen Gewicht auf Zusatz von 10 Proz. Äthylalkohol auf einmal ausfällt. Besonders charakteristisch ist aber das Verhalten der Berekeyschen Naphtha gegen die Fraktionierung auf kaltem Wege. Auf Zusatz der ersten Spiritusportionen fällt nichts aus. Alsdann erhält man etwa 3,5 Proz. eines Öles vom spez. Gew. 0,9003 von einer Viskosität des Spindelöles, während die konsistenten Zylinder- und Maschinenöle gänzlich fehlen.

Mithin repräsentiert die Naphtha aus Berekey ein Destillat der Balachanschen Naphtha.

Wir haben ferner gesehen, daß die Naphtha aus Grosny die größte Vollständigkeit der Zusammensetzung aufweist, indem sie alle der Bakuschen und erst recht der Berekeyschen Naphtha entsprechenden Destillate enthält.

Mithin können alle kaukasischen Erdöle als Destillationsprodukte des Grosnyschen betrachtet werden, welches die komplizierteste Zusammensetzung hat. Das steht auch im Einklange mit der von Charitschkoff a. a. O. ausgesprochenen Ansicht von der Einheit des Typus der kaukasischen Naphtha, die zur Klasse der paraffinhaltigen gehört. Diese Einheit erscheint, nach Charitschkoff, als verständlich, wenn man die Gleichheit der orographischen und geologischen Lagerungsbedingungen der kaukasischen Erdöle mit in Betracht zieht. Dieser letztere Umstand gibt seinerseits Veranlassung zur Annahme der gleichen Entstehungsart der Erdöle, also auch der Identität und Unveränderlichkeit der dynamischen Wirkungen, die zur Anhäufung der kolossalen Vorräte dieses flüssigen Brennstoffes im Innern der Erde beigetragen haben.

[1]) Die letzten zwei Erdöle repräsentieren den Bakudistrikt.

Wie manche dieser Ansichten ihre Bestätigung in den optischen Eigenschaften der Erdöle finden, werden wir in einem späteren Kapitel sehen.

Die Fraktionierung der Naphthensäuren gelang Charitschkoff ebenfalls auf kaltem Wege. In äußerst scharfsinniger Weise schlug er dabei folgenden Weg ein. Um konsequent mit den Alkoholgemischen zu arbeiten, mußte man suchen die Naphthensäuren in Verbindungen überzuführen, die wohl in Amylalkohol löslich sind, nicht aber in Äthylalkohol. Als solche Verbindungen erscheinen die Glyceride der Naphthensäuren, die analog den meisten Fetten die erwähnten Eigenschaften, durch Äthylalkohol ausgefällt zu werden, besitzen.

Die isolierten Glyceride besaßen ein spez. Gew. 1,008 bei 15°C und folgende chemische Konstanten:

Verseifungskoeffizient . . . 180
Jodzahl . . . . 1,1.

Die geringe Jodzahl ist besonders charakteristisch und beweist den gesättigten Charakter der dargestellten Glyceride, die ihrem Äußeren nach an Lebertran erinnern.

Durch Fällen mit Äthylalkohol aus der Lösung in Amylalkohol lassen sich aus den Glyceriden zwei Fraktionen ausscheiden:

Kalte Fraktionen der Naphthensäureglyceride	Spezifisches Gewicht bei 25° C	Verseifungskoeffizient	Acidität	Löslichkeit im Alkoholgemisch
I. Dunkle Fraktion	1,0794	160,0	4,23	Löslich
II. Helle „	1,0282	228,2	6,72	Unlöslich

Wegen unvermeidlicher Verflüchtigung eines Teiles der Naphthensäuren bei der Behandlung derselben mit Glycerin und auch wegen der Unmöglichkeit, durch die Alkoholmischungen eine Fraktionierung innerhalb enger Grenzen einzuhalten, wurde die Fraktionierung auf einem anderen kalten Wege eingeschlagen, und zwar auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Naphthensäuren im verdünnten Äthylalkohol (unter 70 Proz.).

80 ccm der von den Seifen befreiten Naphthensäuren werden in 50 ccm 70proz. Spiritus aufgelöst. Auf Zusatz von 25 ccm 50grädigen Alkohols scheiden sich 40 ccm sehr dunkler Säuren aus (A). Die zurückgebliebene Lösung wird mit noch schwächerem Alkohol gefällt und zwar mit solchem von 40°. Dadurch erhält man eine zweite Fraktion der Säuren in der Menge von 15 ccm (B). Die Lösung wird mit einem Überschuß von Wasser gefällt, wodurch die in Wasser unlöslichen Naphthensäuren ausfallen. Ausbeute: 20 ccm (C). Der wässerige Auszug enthält alle in Wasser löslichen Säuren (D). Diese

letzteren werden durch Ausschütteln mit Äther und darauffolgendes Abdampfen derselben gewonnen.

Die so erhaltenen Säurefraktionen wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, und bei 80° C getrocknet. Das mittlere Molekulargewicht M wurde durch Titration mit Kalilauge ermittelt, und zwar unter Zugrundelegung des Aciditätskoeffizienten, nach der Formel:

$$M = \frac{56100}{S},$$

wo S den Aciditätskoeffizienten bedeutet. Die Resultate der Untersuchung der vier erwähnten Säurefraktionen sind in nachfolgender Tabelle zusammengefaßt. Für alle auf kaltem Wege gewonnenen Naphthensäuren wurde genau die Formel $C_n H_{2n-2} O_2$ festgestellt:

Name der Fraktionen	Ausbeute [1] ccm	S	M	Zusammensetzung
A durch 50 Proz. Alkohol fällbar	40	251,8	223,0	$C_{13}H_{24}O_2$ und $C_{14}H_{26}O_2$
B durch 40 Proz. Alkohol fällbar	15	276,0	203,3	$C_{13}H_{24}O_2$
C in Wasser unlöslich .	20	336,2	166,8	$C_9H_{16}O_2$
D in Wasser löslich . .	1	262,0	154,1	$C_9H_{16}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$
Verlust beim Raffinieren und Waschen	3	—	—	—

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die aus dem leichten Kerosin [2] gewonnenen Naphthensäuren hauptsächlich die zwei Säuren $C_{13}H_{24}O_2$ und $C_{14}H_{24}O_2$ sind. Die niedere Fraktion und ein Teil der in Wasser unlöslichen Säuren besteht wesentlich aus Nononaphthensäure.

c) Das Fraktionierungsprinzip von Day.

(Methode der Filtration.)

Im Jahre 1900 hat Day auf dem internationalen Petroleumkongreß in Paris die hochinteressante Mitteilung gemacht, daß man das Erdöl durch Filtration in Fraktionen zerlegen kann. Theoretisch kann man sich den Vorgang folgendermaßen vorstellen. Läßt man ein Flüssigkeitsgemisch durch lange Kapillarräume durchgehen, so werden dabei die leichtbeweglichen Anteile von geringster Viskosität auch den geringsten Widerstand finden, während die Bewegungsgeschwindigkeit der Anteile von größerer Viskosität bedeutend geringer sein wird, indem die Kapillaren denselben größeren Widerstand bieten. Diese Erscheinung wird eine verschiedene Zusammensetzung des

[1] Aus 80 ccm.
[2] Eben diese wurden zur Verarbeitung genommen.

Flüssigkeitsgemisches am Anfange und am Ende des Weges zur Folge haben.

Die Beobachtungen von Day wurden von Lunge experimentell bestätigt, und können so manche Erscheinung auf dem Gebiete der Chemie, ja vielleicht auch der Geologie der Naphtha, erklären. Der genetische Zusammenhang zwischen den Erdölen verschiedener Fundorte wird vielleicht auch auf diesem Wege eine schöne Beleuchtung finden.

Die Fortsetzung der Arbeiten von Day und die weitere Entwickelung seiner kühnen Idee erscheint mehr als wünschenswert.

Day selbst hält seine Ansichten nicht für neu. Die entfärbenden Eigenschaften der Knochenkohle und mancher Tonarten [1]) brachten ihn auf die Idee der Fraktionierung des Erdöles durch Filtration, und so kam er in konsequenter Weise auf Versuche.

Zunächst suchte er nach einem geeigneten Filtrationsmittel; zu diesem Behufe wurden verschiedene Erden aus Reigate und Surrey in England geprüft; alsdann eine spezielle Erde aus Florida; letztere scheint ein hohes Filtrationsvermögen zu besitzen. Ferner fand Day, daß das Entfärbungsvermögen der gewöhnlichen Tone nur etwa 1 Proz. des der besten Kaoline beträgt.

Nachdem der Wert der Filtrationsmittel festgestellt wurde, wurde nun zur Filtration des leichtflüssigen pennsylvanischen Rohöls durch sogen. „terre a foulon" geschritten:

1. die ersten Fraktionen repräsentierten die Benzingruppe;

2. die nächsten Fraktionen waren Produkte von mittlerer Dichte, während

3. die letzten Fraktionen halbfeste Vaseline darstellten.

Man sieht also, daß bei der Fraktionierung nach dem Dayschen Prinzip die Fraktionen in derselben Reihenfolge auftreten, wie bei der Destillation. Bei der letzteren kommen die Fraktionen aus dem Kühler in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte (und spez. Gew. usw.); hier kommen die Fraktionen in der Reihenfolge ihrer Viskosität, also in der Reihenfolge ihrer Bewegungsgeschwindigkeit durch Kapillaren.

Die Untersuchungen von Day scheinen seit der Arbeit von Frankenheim (gegen 1851) über das Aufsteigen von Flüssigkeiten in Kapillarröhrchen [2]) die ersten in Anwendung auf Erdöle zu sein. Es ist das sehr bedauernswert, denn eben diese Eigenschaft

---

[1]) Das sogenannte Aluminiumhydrosilikat, eine aus Amerika stammende Tonart, als Entfärbungsmittel für Mineralöle gewinnt sogar eine hohe industrielle Bedeutung.

[2]) Vielleicht würde auch das Aufsteigen in Fließpapierstreifen von Interesse sein. Wenigstens gibt mir die Beobachtung dieser Erscheinung an wässerigen Farbstofflösungen usw. zu einem solchen Gedanken Begründung.

der Erdöle und ihrer Produkte wird sicher bei ihrer exakten Prüfung sich als sehr fruchtbar erweisen.

Die beschriebenen Versuche geben Day die besten Hoffnungen; er scheint die Bedeutung derselben durchaus nicht zu überschätzen, wenn er sagt: „songez, combien il serait precieux de preciser la nature d'une huile lubrifiaute par le pourcentage précis des hydrocarbures constituants au lieu de le faire par sa densité, son degré d'inflammabilité et sa viscosité".

Es ist klar, daß sowohl in praktischer als in theoretischer Beziehung die Methode viel versprechend ist; sie scheint in ökonomischer Beziehung einfacher als die Destillation zu sein; in theoretischer Beziehung aber ist sie, wie gesagt, imstande unsere bisherige Ansichten auf die Genesis der Erdöle völlig zu ändern, und zwar bedeutend zu vereinfachen.

Als kalte Fraktionierungsmethode wird die Daysche Filtrationsmethode, selbstverständlich ausschließlich unzersetzte (und zwar ohne Spur einer Racemisation), optisch aktive Produkte aus solchen Erdölen liefern, die in der Natur unracemisiert vorkommen.

Fünftes Kapitel.

Die Elementaranalyse der Naphtha und ihrer Produkte.

Die Elementaranalyse hat in der Praxis des Naphthachemikers nur insofern Bedeutung, als sie ihm die Prozentzusammensetzung der Kohlenwasserstoffe liefert, und so die Aufstellung zunächst der empirischen, alsdann aber auch der Konstitutionsformeln derselben ermöglicht. Mit einem Worte, die Elementaranalyse hat in erster Linie wissenschaftliche Bedeutung. Für die Praxis kommt sie nur selten in Betracht, so z. B. bei der Bestimmung des Heizwertes von flüssigen Brennstoffen.

Neben der alten Liebigschen Verbrennungsmethode, die seit Liebig zahlreiche Abänderungen erlitten hat, gibt es zurzeit noch eine Methode, die eine nähere Erörterung verdient. Es ist das die Methode von Prof. Dr. Dennstedt, Direktor des chemischen Stadtlaboratoriums in Hamburg.

Diese Methode der vereinfachten Elementaranalyse besteht in der Verbrennung im Sauerstoffstrom mit platiniertem Quarz als Kontaktsubstanz. In dem Bestreben, die Brennerzahl der üblichen Verbrennungsöfen auf ein Minimum zu bringen, ging Dennstedt so weit, daß er recht gut Verbrennungen mittels zweier Bunsenbrenner und eines Mikrobrenners durchführt, welch letzterer nur den Zweck hat, einer etwaigen Kondensation des Wassers im vorderen Teile des Rohres vorzubeugen.

Das Verfahren selbst besteht darin, daß die Dämpfe der allmählich vergasten Substanz, gemischt mit der zur völligen Verbrennung mehr als ausreichenden Sauerstoffmenge, über den glühenden Platinquarz geleitet werden.

Bei der Ausführung der Verbrennungen muß man sich danach richten, ob die Substanz leicht und reichlich Gase entwickelt, oder ob das nur schwer und allmählich geschieht. Im ersten Falle, wie das bei Naphtha, Naphtharesiduen, Solar- und Schmierölen der Fall ist, ist das Dennstedtsche Verfahren nach Charitschkoff vorläufig mit großer Vorsicht anzuwenden. Jedenfalls muß, seiner Meinung nach, das Verfahren in dieser Richtung vervollständigt werden, um allgemein verwendbar zu werden. In jüngster Zeit gelang es in der Dennstedtschen Vorrichtung sogar Schwefelkohlenstoff und selbst Nitroglycerin recht gut zu verbrennen. (Chem.-Ztg. 1905, S. 54 und 713.) Es ist also anzunehmen, daß in Kürze das Verfahren allgemeine Verbreitung finden wird.

Auch Stickstoffbestimmung nach Dumas kann man im Dennstedtschen Ofen ausführen, wozu drei bis vier Brenner ausreichen.

Als besondere Vorzüge des Dennstedtschen Verfahrens sind zu bezeichnen: 1. die Möglichkeit, auch Halogen und Schwefel in derselben Operation zu bestimmen, und 2. die Leichtigkeit der Arbeit, die nicht einmal die stetige Anwesenheit des Analytikers verlangt. Man kann während der Analyse, falls der Apparat gut zusammengestellt ist, ruhig andere Arbeiten ausführen. Ein Kontrollapparat, mit einer Lösung von Palladiumchlorür gefüllt, gibt an, ob das Rohr heil ist; tritt ferner eine Schwärzung der Lösung ein, so ist das ein Zeichen einer fehlerhaften Verbrennung, also einer Entweichung von unverbrannten Gasen. Solch eine Verbrennung wird als verloren betrachtet.

Indem ich den Leser auf die Spezialliteratur [1]) verweise, möchte ich hier noch anführen, daß es Dennstedt gelang, auch C, H und N neben Schwefel und Halogen zu bestimmen. Das Verfahren wird dadurch allerdings kompliziert und bedarf einer sorgfältigen Aufsicht.

Unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die elementare Zusammensetzung der meisten Erdöle sind mangelhaft und veraltet. Bis jetzt begnügt man sich mit den Daten von St. Claire-Deville, Boussingault u. a. [2]). Aber auch die späteren Daten von Markownikoff

---

[1]) M. Dennstedt, Entwickelung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart 1899; Derselbe, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1903; M. Dennstedt und C. Charitschkoff, Über die Dennstedtsche Methode der Elementaranalyse, Berlin 1904. (Sonderabdruck aus den Berichten des Kongresses für angewandte Chemie.)

[2]) Die Elementaranalyse von 46 Erdölen verschiedener Fundorte findet man in Form einer Tabelle bei Hans Höfer: Das Erdöl und seine Ver-

önnen nicht als ganz zuverlässig betrachtet werden; mit vollem Recht ewundert Charitschkoff, daß Chemiker, die die Anwesenheit von chwefel im Erdöl konstatierten, trotzdem bei der Summierung des rozentischen Gehaltes an C und H den Schwefel ausließen. Vielleicht st das nur derart zu erklären, daß die Methoden der Schwefelbestimmung, speziell im Erdöle, bedeutend später gegeben wurden.

Von den neueren Analysen der kaukasischen Erdöle verdient die Analyse des Grosnyschen Erdöles von Charitschkoff und die des Binagadyschen von Nastjukoff Erwähnung:

Nr.	Fundort	Spez. Gew.	C	H	N	S	O	Asche	Sa.	Analytiker
1.	Grosny	0,906	86,41	13,00	0,07	0,1	0,4	0,12	100,10	Charitschkoff
2.	"	0,850	85,95	13,00	0,07	0,14	0,74	0,1	100,00	"
3.	Binagady	0,913	85,49	12,01	—	0,41	2,5 [1])	—	100,41	Nastjukoff

Aus diesen Analysen ist zu ersehen, daß der Sauerstoffgehalt in keinem Zusammenhange mit dem spezifischen Gewichte steht. Derselbe wird vielmehr durch den Gehalt an freien Säuren bestimmt. Im allgemeinen aber steigt der Gehalt an Sauerstoff bei den schwereren Erdölen und Rückständen mit dem spezifischen Gewichte derselben.

Bei den obigen Analysen bediente sich Charitschkoff zur Bestimmung des N der Methode von Will und Varentrapp und zur Bestimmung des Schwefels der Methode von Lidoff.

Der Schwefel ist in der Naphtha aus Grosny teils in Form von H_2S, teils in Form von übelriechenden, mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung reagierenden Thioäthern, auf die wir noch später zurückkommen werden, enthalten.

---

wandten, Braunschweig 1888. Von diesen Analysen gehören 30 St. Claire-Deville (1869 bis 1871). In der schönen Tabelle von Höfer sind u. a. auch die Daten von Markownikoff und Ogloblin angegeben, die durch folgende hochinteressante Analyse von den genannten Forschern zu ergänzen wäre:

Analyse der transkaspischen Naphtha (Erdöl).

C	H	S	O	Summa
86,87	12,19	0,16	0,80	100,02 Proz.

Das spezifische Gewicht dieses Erdöles ist dem der Residuen sehr nahe, und weist Markownikoff auch auf die nahezu übereinstimmenden Elementaranalysen hin.

[1]) Der hohe Sauerstoffgehalt läßt sich auf den hohen Harzgehalt zurückführen (etwa 40 Proz.).

Die Sauerstoffverbindungen des Grosnyschen Erdöles scheinen mit denen des Bakuschen fast identisch zu sein. Dafür spricht die Identität der meisten physiko-chemischen Eigenschaften der Naphthensäuren aus beiden Erdölen. Von neueren Elementaranalysen amerikanischer Erdöle wären folgende zu erwähnen:

Nr.	Fundort	C	H	S	N	Summa	Analytiker
1.	Bjumont	85,03	12,30	1,75	0,92 [1])	100,00	Richardson
2.	Pennsylvanien . .	86,10	13,90	0,06	—	100.06	Engler
3.	Lima	85,00	13,80	0,60	0,60 [1])	100,00	Mabery
4.	Santa Barbara [2]) .	86,32	11,70	0,84	1,25	100,11	Mabery

Anmerkung: Das kalifornische Erdöl aus Santa Barbara hat ein hohes spez. Gew., 0,9845, und ist an ungesättigten Kohlenwasserstoffen reich.

Elementaranalyse eines goudronartigen Erdöles aus Chider-Syndy (Kaukasus). Spez. Gew. 0,940 bis 0,954.

C	H	O + S	Summa	Analytiker
85,07	10,54	4,31	99,92	Charitschkoff

Wie gesagt, hat die Elementaranalyse wichtige praktische Bedeutung für die Bestimmung des Heizwertes. Es erscheint deshalb zweckmäßig, die Elementaranalyse der gebräuchlichsten flüssigen Brennstoffe hier anzuführen, namentlich des Ligroins und der Naphtharückstände. Die Verwendung des Ligroins für Heizzwecke wurde von der russischen Regierung erst Ende 1902 gestattet. Bis dahin fielen die bedeutenden Ligroinmengen der Grosnyschen Naphthaindustrie, die für Beleuchtungszwecke so gut wie nicht verwendbar sind, dieser Industrie zur Last. Auch die Naphtharückstände, die jetzt die breiteste Verwendung für Heizzwecke finden, belästigten anfangs in hohem Grade die Fabriken und ihre Umgebung.

	Nr.	Spez. Gew.	C	H	O + S	Summa	Analytiker
Grosnyer Ligroin [3]) oder Benzinrückstände	1.	gegen 0,760	84,48	14,98	0,54	100,00	Charitschkoff
	2.		84,87	14,72	0,41	100,00	

[1]) O + N.

[2]) Kalifornien.

[3]) Ligroin oder Benzinrückstände oder auch Heizbenzin genannt, werden folgendermaßen dargestellt: Die Fraktion 100 bis 150° C wird einer zweiten Destillation unterworfen, und zwar sind die Auffangsgrenzen 110 bis 140° C.

Für Naphtharückstände (Residuen, Masut) findet man in der Literatur folgende Angaben über die Elementaranalyse:

	C	H	O	Summa	Anmerkung
Bakuer Rückstände nach Sainte-Claire-Deville	87,1	11,7	1,2	100,00	Siehe Tab. auf S. 82

Die Elementaranalyse von Grosnyer Rückständen wurde von Charitschkoff an mehreren Mustern ausgeführt, und zeichnen sich die Analysen durch seltene Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben aus:

	Nr.	Spez. Gew.	C	H	N	S	O	Asche	Summa
Masut aus Grosny	1.	0,906	86,41	13,00	0,07	0,10	0,40	0,12	100,10
	2.	0,920	85,65	13,35	0,07	0,16	0,88	0,12	100,23
	3.	0,932	86,67	12,26	0,06	0,10	0,72	0,19	100,00
	4.	0,942	85,16	11,70	0,07	0,04	2,75	0,29	100,01
	Im Mittel	0,925	85,97	12,58	0,07	0,10	1,19	0,18	100,09

Für Rückstände aus Grosny liegen noch ältere Daten von den Professoren an der Technischen Hochschule zu Moskau, Rudneff und Langowoi, die das Erdöl aus Grosny zuerst einer wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen, vor. Ihre Angaben sind folgende:

$$\left.\begin{array}{l} C = 86{,}00 \text{ Proz.} \\ H = 11{,}52 \quad " \\ S = 2{,}48 \quad " \\ O = 2{,}48 \quad " \end{array}\right\} 102{,}48 \text{ Proz.}$$

In dem bekannten Werke von Charitschkoff: „Über die Zusammensetzung der Erdöle verschiedener Fundorte usw.“, dem ich auch die Angaben von Rudneff und Langowoi entnahm, findet man die Elementaranalyse der Rückstände aus „Njephtjanaja Gora“, die einen sehr hohen Paraffingehalt (4 Proz.) besitzen. Die Zusammensetzung dieser Rückstände ist:

	C	H	N	S	O	Asche	Summa
Masut aus Njephtjanaja Gora	86,21	12,41	0,17	0,02	1,21	0,15	100,27

Markownikoff gibt eine interessante Koksanalyse an. Dieser Koks entsteht, wenn man Goudron über freiem Feuer destilliert, da überhitzter Dampf schon nichts mehr liefert. Die Analyse ergab:

Koksanalyse (Erdölkoks).

C	90,70 Proz.
H	4,98 „
Asche	2,5 „
S	0,7 „
O	1,2 „
Sa.	100,08 Proz.

Anmerkung: In den Gegenden, wo Erdöl teuer ist (entfernt von Baku, z. B. Riga) treibt man bis auf Koks; in sehr vollständiger Weise soll das auf der Fabrik Öhlrich (Riga) der Fall sein. Bei der Fabrikation von Leuchtgas aus Erdöl resultiert ebenfalls Erdölkoks. Zuerst wurde solch eine Gasfabrik in Kasan [1]) gegründet, und zwar für Leuchtzwecke. In Baku benutzt man Naphthagas hauptsächlich für Gasmotore.

Dieser Koks besitzt die Eigenschaften der fetten Steinkohle, und hinterläßt beim Ausglühen 92 Proz. einer spröden, nicht zusammenbackenden Kohle.

Bei den Schwefelbestimmungen bediente sich Markownikoff der Methode von Sauer.

Auch die Station des Petersburger Instituts für experimentelle Medizin für Pestforschung (bei Kronstadt) hat eine kleine Gasfabrik, wo das Gas aus Masut erzeugt wird. — Ferner hat Markownikoff die in engen Grenzen von 10° C aufgefangenen Fraktionen von Benzin, Kerosin und Solaröl der Elementaranalyse unterworfen und dabei gefunden, daß z. B. Benzin nach 14stündiger Behandlung mit Schwefelsäure allen Sauerstoff verliert. Die übrigen Daten haben nur theoretische Bedeutung.

Holde und Ruhemann haben ein dunkles, russisches Mineralschmieröl analysiert und gefunden (Die Untersuchung der Schmiermittel 1897, S. 35):

C	H	O	Summa	Anmerkung
86,23	12,70	—	98,93 Proz.	Mit $CaCl_2$ heiß filtriert

[1]) Bei dem Erbauen dieser Fabriken wurden die Daten der von Prof. Hirzel für die von ihm zuerst in der Stadt Calw errichtete Fabrik als Grundlage angewandt. Die Gasbeleuchtung der Städte mit Erdölgas fand noch in Rußland keine weite Verbreitung; wohl aber sind an mehreren Fabriken kleine Naphthagasanstalten vorhanden, speziell für die Bedürfnisse der Fabriken.

Sechstes Kapitel.

Die Kalorimetrie der Naphtha.

In der Praxis des Ölchemikers kommt nur die Bestimmung des Heizwertes von flüssigen Brennstoffen in Betracht, also von Ligroin und Masut. In den Fabriklaboratorien wird der Heizwert in der Regel nur bei Erdölen aus neuen Fundorten ermittelt. Bei Erdölen bekannter Fundorte reicht die übliche Bestimmung des spezifischen Gewichtes, des Flammpunktes usw. vollkommen aus. Liegen dieselben innerhalb der festgestellten Grenzen, so hält man solche Heizstoffe auch in bezug auf ihren kalorimetrischen Wert für befriedigend. Jedenfalls liegt derselbe für die meisten Mineralöle über 10000 Cal.

Auf Grund der bereits angegebenen Elementaranalysen wurden einige Heizwerte bestimmt, und zwar unter Zuhilfenahme der bekannten kalorimetrischen Formel von Dulongue oder der von Mendelejeff. Charitschkoff benutzt gewöhnlich die Formel von Mendelejeff, nach der der

$$\text{Heizwert} = \text{Hzw.} = 81\,C + 300\,H - 26\,(O - S) \text{ ist.}$$

Nach Dulongue[1]) ist

$$\text{Heizwert} = \text{Hzw.} = 81\,C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25\,S - 6\,W,$$

worin die Zahlen 81, 290 und 25 die Heizwerte für Kohlenstoff (81), für Wasserstoff (290) und für Schwefel (25) bedeuten.

Charitschkoff[2]) erhielt folgende Heizwerte:

Produkt	Herkunft	Spezifisches Gewicht	Heizwert Cal.
Ligroin	Grosny	0,760	11 279,81
Residuen	„	0,925	10 648,00 (im Durchschnitt)
Residuen	Njephtjanaja Gora	0,907	10 556,00

Ferner liegen kalorimetrische Bestimmungen von anderen Forschern vor:

Rückstände aus Baku	nach Mendelejeff	10 600 Cal.
	„ St. Claire-Deville . . .	10 700 „

[1]) Für Kohlenstoff wurden von einigen Forschern verschiedene Daten gewonnen und zwar ist der Heizwert des C nach Silbermann = 80,71, nach Scheurer-Kestner = 81,03, nach Berthelot = 81,37.

[2]) Eine eingehende Beschreibung der kalorimetrischen Versuche Charitschkoffs findet man in seiner russischen Schrift: „Die elementare Zusammensetzung und der Heizwert der Rückstände aus Grosny", 1898 (Gorny Journal).

Die Arbeiten von St. Claire-Deville in dieser Richtung sind die ersten und haben noch heute Interesse; unten folgen einige seiner Angaben:

Nr.	Objekt	Elementaranalyse			Ausdehnungskoeffizient[1])	Wärmeeffekt in Kalorien	
		C	H	O		theoret.	beob.
1.	Rohnaphtha aus Balachany (Naphthe brut des pois de Balach.)	87,4	12,5	0,1	0,000 817	11,370	11,070
2.	Rückstände von der Kerosindestillation (Residu de destillation des usines de Baku)	87,1	11,7	1,2	0,000 91	11,000	10,700
3.	Schwarzes Öl von Weiser in Baku (Huile noire de l'usine de Weiser)	86,5	12,0	1,5	0,000 737	11,060	10,760
4.	Leichtes Erdöl (Huile legère)	86,3	13,6	0,1	0,000 724	11,660	11,460
5.	Dickflüssiges Erdöl (Huile Visqueuse)	86,6	12,3	1,1	0,000 681	11,200	10,800

Diese Erdöle wurden St. Claire-Deville von dem russischen Admiral Lichatscheff zur Verfügung gestellt.

Die amerikanischen Erdöle besitzen nach St. Claire-Deville geringeren Heizwert als die kaukasischen, so zum Beispiel:

Nr.	Fundort der Erdöle	Spez. Gew. 0° C	Wärmeeffekt Cal.
1.	Pennsylvanien	0,816	9,963
2.	„	0,886	10,672
3.	Virginien	0,873	10,180
4.	Ohio	0,887	10,339

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß der Heizwert von Naphtharückständen im allgemeinen um 40 Proz. größer ist, als der der besten Steinkohle, während der Heizwert des Ligroins den der Rückstände noch um 6 Proz. übersteigt.

Bei einer vergleichenden Untersuchung fand Charitschkoff, daß die Rückstände aus Grosny mit steigendem spezifischem Gewichte an ihrem Heizwert etwas abnehmen. So z. B. besitzt das Masut mit dem maximalen spez. Gew. 0,942 den minimalen Heizwert = 10 337 Cal. Daraus folgt die praktische Regel, daß man die

[1]) Mit Rücksicht auf die Arbeiten von Mendelejeff und Markownikoff bedürfen die Ausdehnungskoeffizienten wohl einer Kontrolle von neuem. Dasselbe würde auch für alle übrigen Daten von Nutzen sein. (Verf.)

Grosnyschen Rückstände nicht über 0,942 einengen soll, da der Sauerstoffgehalt dann wächst, weshalb der Heizwert kleiner werden muß. (Außerdem steigt der Frierpunkt der Residuen.) Es ist deshalb die Destillation des Grosnyschen Erdöles derart zu richten, daß die Rückstände nicht zu schwer ausfallen, daß aber auch die Kerosinausbeute nicht zu klein wird. Große Verdienste in dieser Arbeitsmethode hat sich Charitschkoff erworben. Näher hier darauf einzugehen, ist mit Rücksicht auf den Raum des Werkes nicht möglich. Es sei hier deshalb nur auf die diesbezügliche Dissertation von Charitschkoff hingewiesen.

Wir haben nun den Brennwert von festen und flüssigen Erdölprodukten besprochen (Erdölkoks, Mineralöle usw.).

Es erübrigt noch, des Brennwertes gasförmiger Erdölprodukte zu erwähnen.

Nach Dormidontoff entwickelt 1 cbm Naphthawassergas bei seiner Verbrennung 6322 Wärmeeinheiten bei folgender Zusammensetzung, die wir mit der des Gases aus gewöhnlicher Steinkohle vergleichen wollen:

Gase	100 Volumteile enthalten					Summa	1 cbm Gas entwickelt bei der Verbrennung Wärmeeinheiten
	Kohlenwasserstoffe		anderweitige Brennstoffe		Unverbrennliches		
	schwere C_2H_4	leichte CH_4	CO	H	N, O und CO_2		
Gas aus gewöhnlicher Steinkohle	3	40	7	47	3	100	5907
Naphthawassergas	14	27	26	28	5	100	6322

Der aus der Elementaranalyse berechnete Heizwert eines Brennstoffs stimmt nicht ganz [1]) mit dem direkt im Kalorimeter bestimmten überein, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Eine chemische Verbindung zweier oder mehrerer Elemente, wie sie jeder Brennstoff darstellt, hat einen anderen Heizwert als der sich aus der Summe der Heizwerte der einzelnen elementaren Bestandteile ergebende.

2. Auch abgesehen von dieser durch Versuche bestätigten Tatsache hat die Dulongsche Formel (auch die von Mendelejeff) auch deshalb keine allgemeine Geltung, weil die Heizwerte der Elemente noch nicht endgültig festgestellt sind und die Angaben verschiedener

[1]) Zumal sind die Unterschiede ganz beträchtlich.

Forscher untereinander differieren. Am Beispiel des Kohlenstoffs haben wir das auf S. 81 gesehen.

3. Speziell für den Schwefel wird in der Dulongschen Formel angenommen, daß derselbe zu schwefliger Säure verbrennt (SO_2) und dabei 2230 Cal. entwickelt, während tatsächlich eine teilweise Bildung von SO_3 stattfindet, in welchem Falle Schwefel 3300 Cal. entwickelt.

4. Die indirekte Bestimmung des Sauerstoffs bei der Elementaranalyse aus der Differenz gibt auch zu manchem Fehler Veranlassung.

Aus all diesen Gründen erscheint eine exakte Bestimmung des Heizwertes im Kalorimeter als sehr wünschenswert. Speziell für flüssige (und gasförmige) Produkte [1]), also auch für unsere Erdölprodukte, hat sich die kalorimetrische Bombe von Berthelot-Mahler sehr bewährt (Fig. 27).

Die kalorimetrische Bombe von Berthelot.

Die Konstruktion des Apparates ist aus der Figur ersichtlich, in der die Buchstaben folgende Bedeutung haben: *A* Isoliermantel, *B* Bombe aus emailliertem Stahl, *C* Platinschälchen für die auf den Heizwert zu prüfende Substanz, *D* Kalorimeter, *E* Elektrode (Zündelektrode), *F* Zündfaden aus Eisendraht, *G* Untergestell (Support) des Rührwerkes, *K* Mechanismus des Rührwerkes, *L* Hebestange desselben, *M* Manometer, *O* Sauerstoffbombe (Sauerstoffflasche), *P* Akkumulator oder galvanische Batterie, *S* Rührwerk (Agitator), *T* Thermometer, *Z* Klemme für das Platinschälchen. Die Bombe faßt 654 ccm bei einer Wandstärke von 8 mm; sie ist aus Stahl [2]), außen vernickelt und innen emailliert [3]), wodurch die Wandungen gegen die sich stets bildende Salpetersäure geschützt werden. Die Anwendung von kostspieligem Platin wird auf solche Weise völlig entbehrlich. Das Thermometer (geeicht) ist in $^1/_{100}{}^0$C geteilt, und geschieht die Ablesung der Skala durch Lupenvorrichtung. Die Sauerstoffflasche faßt 1200 Liter (120 Atm.) und reicht dieser Vorrat für 100 Verbrennungen. Für die Verbrennung von 1 g Substanz genügt ein Sauerstoffdruck von 20 Atm. Zur Zündung ist eine Stromspannung von 8 bis 10 Volt (2 Amp.) erforderlich. Das Rührwerk kann mit Hand- oder Kraftbetrieb sein. Im letzteren Falle setzt man den Rührer mit einer kleinen Rabescher Wasserturbine oder einem kleinen Elektromotor in Verbindung. Der Rührer soll 60 Bewegungen in der Minute machen.

Hat der zur Verfügung stehende elektrische Strom eine größere Spannung als 8 bis 10 Volt, so ist seine Spannung durch geeignete

---

[1]) Bei gasförmigen Produkten bedient man sich meistens des Kalorimeters von Junkers (siehe S. 91.)

[2]) Spezifische Wärme des Stahls = 0,1150, nach den Angaben von Matignon am Collège de France (Laboratorium von Berthelot).

[3]) Spezifische Wärme der Emaille = 0,2045, nach den Angaben von Matignon am Collège de France (Laboratorium von Berthelot).

erstände auf das notwendige Maß zu bringen. Sonst genügt eine chbatterie mit vier Bichromatelementen und noch besser ein Akkuator, wie auch in der Zeichnung angegeben ist.

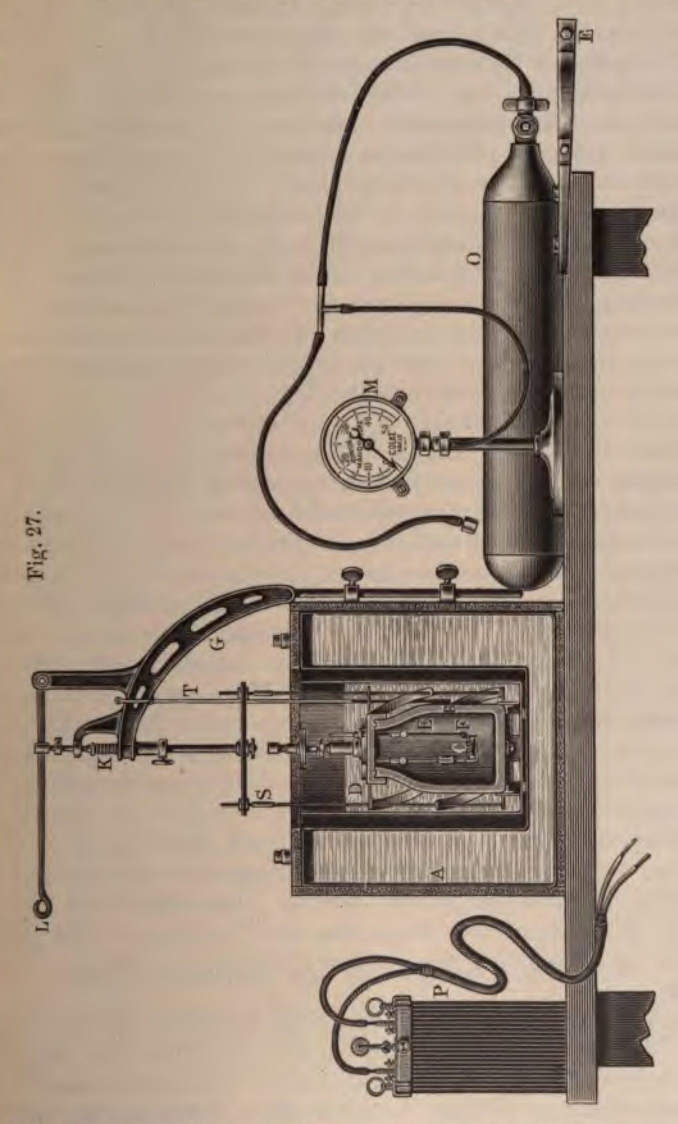


Fig. 27.

Jede **Untersuchung** besteht aus folgenden Operationen:

1. Die Vorbereitungen.
2. Die eigentliche Verbrennung.
3. Die Wasserbestimmung.

Die zweite Operation zerfällt wieder in drei Unterabteilungen: in Vorversuch, Hauptversuch und Nachversuch.

Zu den Vorbereitungen gehört zunächst das Abwiegen eines etwa 5 bis 6 cm langen und 0,1 mm starken Eisendrahtes, der die Zündung bewirkt; alsdann das Wiegen der zu untersuchenden Substanz, der, wenn sie in festem Zustande vorliegt, die Form eines Briketts gegeben wird, und schließlich das Abwiegen eines Wasserquantums von 2000 bis 2200 g im Kalorimetergefäß. Alsdann wird das Platinschälchen in die Bombe gebracht. Die Bombe wird hierauf verschlossen und mit Sauerstoff von 20 Atm. Spannung gefüllt. Um ein Überspritzen der Flüssigkeit aus dem Schälchen zu vermeiden, muß man den Sauerstoffstrom möglichst langsam einlassen. Die Vorbereitung ist beendet mit dem Hineinbringen der Bombe in das mit 2000 bis 2200 g Wasser gefüllte Kalorimetergefäß. Die Temperatur des Wassers ist so zu wählen, daß sie nach der Verbrennung entweder mit der Zimmertemperatur übereinstimmt, oder, was noch richtiger ist, genau so viel über der Zimmertemperatur als vorher unter derselben ist.

Die Operation der Verbrennung beginnt mit einem Vorversuch, und zwar damit, daß man den Rührer in Bewegung setzt und die Temperatur des Kalorimeterwassers von Minute zu Minute etwa acht- bis zehnmal notiert, wobei es von Wichtigkeit ist, daß die Temperaturschwankungen während dieser Versuchsperiode nahezu konstant bleiben. Ist nun solch ein Moment eingetreten, so kann man den Vorversuch als beendet betrachten und nun den Hauptversuch einleiten. Zu diesem Zwecke schließt man den elektrischen Strom. Dadurch wird der im Inneren der Bombe befindliche Eisendraht momentan ins Glühen gebracht und verbrennt unter dem Einflusse des komprimierten Sauerstoffs vollständig zu Eisenoxyd, während die elementaren Bestandteile des zu untersuchenden Brennstoffs ebenfalls vollständig verbrennen, und zwar: Kohlenstoff zu CO_2, Wasserstoff zu H_2O, Schwefel zu SO_2 und teilweise, wie gesagt, auch zu SO_3 usw.

Kurz nach dem Schließen des Stromes beginnt das Thermometer rapid zu steigen. Jetzt müssen die Temperaturschwankungen mit peinlicher Sorgfalt beobachtet werden. Besonders muß auf die richtige Feststellung des Maximums der Temperatur acht gegeben werden, was gewöhnlich zwei bis drei Minuten nach erfolgter Zündung eintritt.

Nun kann man zum Nachversuch schreiten. Derselbe besteht darin, daß man nach dem Maximum die Temperatur, die langsam zu fallen beginnt, noch während acht bis zehn Minuten beobachtet und die Beobachtungen notiert. Während dieser Beobachtungen wird das Rührwerk in langsamer, aber gleichmäßiger Bewegung gehalten.

Nach beendigtem Nachversuch wird die Bombe aus dem Kalorimetergefäß genommen, sorgfältig abgetrocknet und für die Wasserbestimmung vorbereitet. Die im Kalorimeter entstehende Wasser

menge [1]) läßt sich auf zwei Quellen zurückführen: 1. auf den chemisch gebundenen Wasserstoff der Substanz, und 2. auf das derselben hygroskopisch anhaftende Wasser. Bei der Verbrennung unter dem Dampfkessel geht die Bildungswärme dieses Wasserdampfes für die Feuerung verloren. Bei der Verbrennung in der Bombe wird das sich bildende Wasser mit den übrigen Verbrennungsprodukten auf etwa 20° C abgekühlt, die dabei frei werdende Wärme wird dem Kalorimeter abgegeben. Mithin wird im Kalorimeter mehr Wärme erzeugt, als bei der Verbrennung unter dem Dampfkessel. Aus diesem Grunde muß bei jeder Bestimmung eines Heizwertes eine quantitative Bestimmung des Verbrennungswassers gemacht werden. Je größer der Wassergehalt eines Brennstoffs, desto größere Differenzen erhält man zwischen dem Kalorimeter und der Feuerung.

Zur Ermöglichung der Wasserbestimmung hat Dr. Kröcker [2]) die Berthelotsche Bombe mit einer entsprechenden Vorrichtung versehen, die im Wesen aus folgendem besteht: Durch den Deckel der Bombe werden zwei durch Ventile gasdicht verschließbare Kanäle geführt; der eine dieser Kanäle hat ein fast bis zum Boden der Bombe führendes Platinröhrchen zur Fortsetzung (dieses Röhrchen ist gleichzeitig ein Pol). Dieses lange Kanälchen wird mit einer Luftdruckvorrichtung in Verbindung gesetzt, welche es ermöglicht, durch die Bombe einen absolut trockenen Luftstrom zu schicken. Das kurze Kanälchen ist mit einer Chlorcalciumvorlage verbunden, deren Gewichtszunahme die gesuchte Wassermenge angibt. Während der Wasserbestimmung wird die Bombe selbst in ein Öl- oder Luftbad gesetzt. Man sieht also aus dieser Beschreibung, daß diese Einrichtung sehr der auf S. 5, Fig. 1 beschriebenen ähnlich ist, nur mit dem Unterschiede, daß der Meßzylinder hier fehlt. Derselbe kann auch recht gut durch ein zweites Chlorcalciumrohr ersetzt werden.

Die Wasserbestimmung in der kalorimetrischen Bombe nimmt etwa 70 Minuten in Anspruch, und besteht aus zwei Operationen: zuerst öffnet man das Ventil des kurzen Kanals und läßt die Gase langsam die Chlorcalciumvorlage passieren, was etwa 30 Minuten dauert. Die übrigen 40 Minuten sind für das Hindurchziehen des Luftstromes erforderlich.

Der Wasserwert der Bombe von Berthelot.

Das Wassergefäß, die Bombe, das Rührwerk und das vom Wasser umspülte Thermometer nehmen ebenfalls an der Wärmeabsorption teil.

---

[1]) Selbstverständlich braucht die zu untersuchende Substanz vor der Brennwertmessung nicht entwässert zu werden, denn ein relativ geringer Heizwert könnte unter anderen dem Wassergehalt des Brennstoffes zugeschrieben werden. (Verf.)

[2]) Der Anleitung zum Gebrauch des von Kröcker abgeänderten Apparates (Paul Altmann, Berlin) sind im vorliegenden Kapitel zum Teil die Beschreibung und mehrere Daten entnommen.

Diese letztere drückt man, wie bei anderen Kalorimetern, durch eine der ganzen Apparatmasse äquivalente Wassermenge aus und nennt dieselbe den Wasserwert des Instrumentes.

Zur Ermittelung dieser Größe bedient man sich gewöhnlich folgender Methode: Man verbrennt im Kalorimeter unter immer gleichbleibenden Umständen eine gewogene Menge einer Substanz, deren Verbrennungswärme mit absoluter Sicherheit bekannt ist und mißt die hierbei auftretende Temperaturerhöhung.

Als solche Körper sind hierzu besonders geeignet:

Nr.	Substanz	Wärmeeinheiten (WE)
1.	Rohrzucker	3955,2
2.	Salicylsäure	5269,2
3.	Phtalsäureanhydrid . . .	5299,6
4.	Hippursäure	5668,2
5.	Benzoesäure	6322,1
6.	Benzoin	7883,4
7.	Campher	9291,6 [1]
8.	Naphthalin (Berthelot) .	9692,1 [2]

Beispiel einer Bestimmung des Wasserwertes.

Verbrennungsprodukt Hippursäure (5668,2 WE).

Hippursäure 0,6424 g $=$ 0,6424 $\times$ 5668,2 WE . . . . 3641,25 WE
Zündfaden (Eisen) 0,0192 g $=$ 0,0192 $\times$ 1600 WE [3] . . . . . 30,72 „
Q = gesamt erzeugte Wärmemenge . . . . 3671,97 „
Δ = beobachtete Temperaturerhöhung des Kalorimeters . . . 1,4594° C
$\frac{Q}{\Delta}$ = Wärmemenge pro 1° C Temperaturdifferenz . . . . 2516,08 WE
W = im Kalorimeter verwandte Wassermenge . . . . 2200 g
$\frac{Q}{\Delta} - W$ = Wasserwert des Instrumentes . . . . 316,08 g

Die Abkühlungskonstante der Bombe.

Je nachdem, ob das gesamte Kalorimeterwasser Wärme nach außen abgibt oder aufnimmt, werden bei der kalorimetrischen Messung Temperaturdifferenzen ermittelt. Dadurch werden gewisse Korrekturen erforderlich, welche die wahre Temperaturdifferenz erst ergeben

[1]) Nach M. Berthelot beträgt die Verbrennungswärme für 1 g Campher bei konstantem Volumen 9288 Cal.

[2]) Mähler erhielt für Naphthalin als Mittel von drei Beobachtungen 9688 Cal.

[3]) Verbrennungswärme von Eisen 1600 WE.

nd den Einfluß der durch Wärmeaufnahme oder -abgabe bedingten ehler beseitigen, so daß eine gemessene Temperaturerhöhung lediglich on der verbrannten Substanz herrührt. Der Wert dieser Korrektionsröße gibt an, um wieviel Grade zu hoch oder zu niedrig eine gemessene emperaturdifferenz ausfällt.

Zur Ausführung dieser Korrektur kann man sich wohl folgender 'ormel bedienen:

$$c = m n_\Delta + \frac{v_\Delta + n_\Delta}{2},$$

ı der die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutungen haben: c Korektionsgröße, die hier allerdings nur annähernd bestimmt wird; m Anahl der Temperaturbeobachtungen im Hauptversuch; v_Δ Temperaturerlust pro Intervall der Vorperiode; n_Δ Temperaturverlust pro Intervall ler Nachperiode.

Beispiel: Sei die Temperatur des Kalorimeterwassers im Hauptversuch 21,2310° C, in der letzten (beispielsweise zehnten) Beobachtung les Vorversuchs 16,791° C, sei

$$m = 3,\ n_\Delta = +\,0{,}0023^\circ\,\mathrm{C},\ v_\Delta = -\,0{,}0029^\circ\,\mathrm{C},$$

dann ist

$$c = m\,n_\Delta + \frac{v_\Delta + n_\Delta}{2}$$

$$= 3 \times (+\,0{,}0023) + \frac{(-\,0{,}0029) + (+\,0{,}0023)}{2} = +\,0{,}0066^\circ\,\mathrm{C}.$$

Die wahre Temperaturerhöhung ist mithin:

$$(21{,}2310 - 16{,}798) + 0{,}0066 = 4{,}4466^\circ\,\mathrm{C}.$$

Eine etwas genauere Korrektionsformel, in der auch die Vorgänge der Hauptperiode Berücksichtigung finden, wurde von Regnault-Pfaundler [1]) angegeben (Poggendorfs Annalen 129, 102, 1886). Für die meisten Zwecke aber reicht die oben angeführte vereinfachte Formel vollkommen aus.

Das Laboratoriumsjournal wird bei kalorimetrischen Messungen nach Berthelot, wie in umstehender Tabelle angegeben, geführt.

Beispiel einer Heizwertbestimmung.

Gewogenes Wasser im Kalorimetergefäß 2100 g.

Gewicht der zu untersuchenden Erdölprobe 0,9644 g. (Feste Substanzen werden in Form eines ausgepreßten Briketts abgewogen, in dessen Inneren der Zünddraht in seiner Mitte eingepreßt wird).

Korrigierte Temperaturerhöhung 4,4466° C.

---

[1]) Auch findet man eine Beschreibung dieses Korrektionsverfahrens bei M. Berthelot, „Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen", S. 21. (Autorisierte Übersetzung von Prof. G. Siebert.) Leipzig 1893.

Ablesungen	Vorversuch mittlere Temperatur	Vorversuch Temperaturverlust pro Intervall v_{Δ}	Hauptversuch	Nachversuch mittlere Temperatur	Nachversuch Temperaturverlust pro Intervall n_{Δ}
1.	16,762	—	16,791	21,231	—
2.	16,765	— 0,003	18,900 } 3 Messungen[1])	21,230	+ 0,001
3.	16,768	— 0,003	20,140 }	21,228	+ 0,002
4.	16,772	— 0,004	21,231 }	21,225	+ 0,003
5.	16,775	— 0,003	—	21,223	+ 0,002
6.	16,778	— 0,003	21,231	21,221	+ 0,002
7.	16,782	— 0,004	— 16,791	21,219	+ 0,002
8.	16,785	— 0,003	4,440° C	21,215	+ 0,004
9.	16,788	— 0,003	unkorrigierte Temperatur-	21,211	+ 0,004
10.	16,791	— 0,003	erhöhung	21,208	+ 0,003
Mittel	16,7766	— 0,0029		21,2211	+ 0,0023

Wasserwert des Kalorimeters 315 g; Wasser im Kalorimeter 2100 g zusammen 2415 g.

Im ganzen wurden erzeugt 4,4466 × 2415 = 10 738,54 Cal.

An der Entwickelung dieser Wärmemenge waren folgende Faktoren beteiligt:

1. Das verbrannte Öl in Form seiner Elemente.
2. Der verbrannte Eisendraht[2]).
3. Bildungs- und Lösungswärmen aus dem Schwefel (und seltener Stickstoff), deren Betrag in der Regel sehr gering ist, 20 Cal. selten übersteigt und deshalb außer acht gelassen wird.

Den gesuchten Heizwert berechnet man folgendermaßen: 0,0192 g Eisendraht entwickeln bei vollkommener Verbrennung zu Fe_2O_3 0,0192 × 1600 = 30,72 Cal. Für die Wärmeentwickelung des Öles bleiben also übrig: 10 738,54 — 30,72 = 10 707,82 Cal. Für 1 g Erdöl erhält man demnach $\frac{10\,707{,}82}{0{,}9644} = 11\,103{,}09$ Cal.

Das Gewicht des während der Verbrennung entstandenen Wassers wurde bestimmt:

Chlorcalciumrohr nach dem Versuch	. . .	47,3615 g
„ vor „ „	. . .	46,1492 „
		1,2123 „ Wasser

d. h. pro 1 g Öl $\frac{1{,}2123 \times 100}{0{,}9644} = 125{,}70$ Proz. Wasser, welche mit de

[1]) m = 3.

[2]) Zweckmäßigerweise bedient man sich zur Zündung eines dünne Platindrahtes (0,1 mm). Derselbe schmilzt nur in der Mitte durch; mithi fällt für diese Zündungsart die Korrektur fort.

Verdampfungswärme 600 Cal. pro Einheit in Abzug zu bringen sind; man hat also: $\frac{125,7 \times 600}{100} = 754,20$ Cal. abzuziehen. Der **nutzbare Heizwert** beträgt also 10348,89 Cal.

Einige mittels der Berthelotschen Bombe ermittelte Heizwerte.

Deutsch hat unter anderen folgende Heizwerte ermittelt:

Substanz	C	H	O + N	Brennwert Cal.	Anmerkungen
Koks aus amerikan. Erdöl	97,85	0,489	1,19 + 0,26	8 057,2	0,2 Proz. Asche
Schweres amerikan. Erdöl	86,89	13,11	—	10 912,7	
Raffin. amerikan. Erdöl	85,49	14,22	0,293	11 045,7	
Amerik. Petroleumessenz	80,58	15,10	4,316	11 086,0	
Amerikan Rohnaphtha	83,01	13,89	3,10	11 094,1	
Schweres Erdöl aus Baku	86,70	12,94	—	10 804,6	0,35 Proz. Asche
Naphtha aus Noworossisk	84,91	11,64	3,458	10 328,0	

Im übrigen sei auf die bereits zitierte Schrift von Berthelot hingewiesen. Auf S. 81 wurde bereits das Kalorimeter von Junkers erwähnt, das wie gesagt, ursprünglich für Heizwertbestimmungen von Gasen patentiert wurde. Während des Druckes vorliegenden Werkes erschien aber eine Schrift des Herrn Theodor Immenkötter „Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe“ (München und Berlin, R. Oldenbourg 1905), aus der zu ersehen ist, daß es gelungen ist, das Kalorimeter von Prof. Junkers auch auf flüssige Brennstoffe anzuwenden.

Nach den von Immenkötter im Laboratorium von Junkers in Aachen ausgeführten Untersuchungen genügt es zu obigem Zwecke, das übliche Junkerssche Kalorimeter mit einem Brennerkopf „Primus“ zu versehen. Um die Entwickelung und gleichzeitige Messung des Druckes zu ermöglichen, wird hierbei eine einschaltbare Quecksilbersäule in den Apparat eingeführt.

Außer dem Spiritus (spez. Gew. 0,835) hat Herr Immenkötter eine Reihe von Verbrennungen verschiedener Mineralöle ausgeführt, von dem leichten Gasolin bis zu schweren Rückständen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Mineralöle	Spez. Gew.	Siedet bei °C
Leichtes Gasolin	0,650	13
Schweres Gasolin	0,660	30
Kerosin	0,791	196
Schwereres Brennbares [1])	0,875	393
„ „ [1])	0,907	413

[1]) Eine genauere Definierung dieser beiden Öle wird nicht angegeben. (Verf.)

Ferner waren die Zeit der günstigsten Verbrennung ermitt Durchmesser der Öffnung und Druck der Quecksilbersäule. Result sind vorläufig nicht angegeben.

Schließlich sei erwähnt, daß in jüngster Zeit ein Werk von Profes W. F. Luginin und A. N. Stschukareff erschien: „Anleitung z Kalorimetrie" usw. (Moskau 1905).

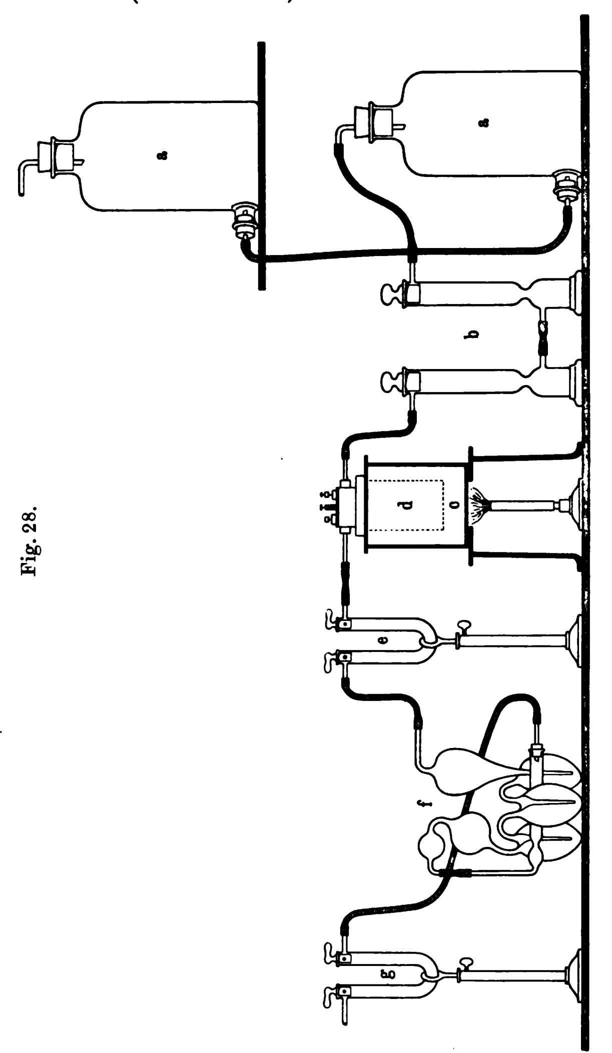


Fig. 28.

Die Elementaranalyse mittels der Bombe von Berthe

Wie bereits auf S. 86 gesagt wurde, ist eine Wasserbe bei jeder exakten Brennwertmessung unentbehrlich. Auf

wir das Gesagte an einem Beispiel erläutert. Versieht man nun das Instrument mit einer Vorrichtung zur Absorption von Kohlensäure, also etwa mit einem Liebigschen Kaliapparat, oder einem Paar U-förmigen, mit Natronkalk [1]) gefüllten Röhrchen, so kann man mit der Bombe Elementaranalysen durchführen (Fig. 28).

Ganz besonders eignet sich die Bombe für Schwefelbestimmungen und speziell für solche in Gasen, z. B. im Leuchtgas.

Die Schwefelbestimmung speziell im Erdöl bietet gewisse Schwierigkeiten, die erst vor einigen Jahren von Prof. Lidoff in Charkow überwunden sind. In der Bombe wird der Schwefel derart bestimmt, daß man das Platinschälchen und die Wandungen der Bombe mit Wasser abspült, und die erhaltene Lösung auf Schwefelsäure titriert [2]).

Siebentes Kapitel.

Die Bestimmung chemischer Beimengungen.

Der Gehalt der Erdöle an Organogenen: Schwefel, Stickstoff, Phosphor und Sauerstoff. Der Harz- und Paraffingehalt. Die Säurezahl. Der Aschengehalt. Die analytischen Methoden zur Ermittelung der genannten Bestandteile.

Allgemeines. Der Gehalt der Erdöle an den sogenannten Organogenen ist von bedeutendem praktischen und von noch größerem theoretischen Interesse. Der Gehalt eines Mineralöles an Sauerstoff setzt, wie wir bereits gesehen haben, den Brennwert desselben bedeutend herab. Höfer, der diese Erscheinung als ganz allgemein betrachtet, weist darauf hin, daß die meisten Mineralöle ihrem Brennwert nach ihren jeweiligen Sauerstoffgehalt ändern, und zwar derart, daß der Brennwert mit dem fortgeschrittenen Oxydationsgrade abnimmt. Als besonders lästigen Bestandteil der Naphtha muß man den Schwefel betrachten. In seiner Beseitigung, ohne ihn vorläufig verwerten zu können, besteht im Wesen der ganze Raffinierungsprozeß, und namentlich die Fortschaffung des üblen Geruches der einzelnen Destillate. Je größer der Schwefelgehalt einer Naphtha, desto schwieriger ihre technische Verarbeitung. Theoretisch ist der Gehalt eines Erdöles an Organogenen, und speziell an Stickstoff insofern von Wichtigkeit, als er den organischen Ursprung des betreffenden Erdöles annehmen läßt. Inwiefern diese Annahme stichhaltig ist, habe ich in einer speziellen Abhandlung besprochen, und hoffe ich dieselbe auch den deutschen Lesern übergeben zu können [3]).

---

[1]) Natronkalk wurde bekanntlich von Mulder für diese Zwecke vorgeschlagen.

[2]) Bei Gasen, wo die erhaltene Schwefelmenge gering ist, vereinigt man die Produkte von einigen Verbrennungen.

[3]) „Zur Kritik der modernen Theorien über die Entstehung des Erdöles auf Grund experimenteller Daten" (russisch). Moskau 1905. Memoiren der Kaiserlich russischen technischen Gesellschaft. (Moskauer Sektion.)

Der Sauerstoffgehalt.

Im Jahre 1884 erschien die erste systematische Untersuchung des Bakuschen Erdöles, durch die sich Markownikoff ein Verdienst für alle Zeiten erworben hat. Dieser Untersuchung liegt das Erdöl aus den Benkendorffschen Brunnen zugrunde. Die Elementaranalyse dieser Naphtha hat Markownikoff (in Gemeinschaft mit Ogloblin) folgende Resultate ergeben:

Nr.	Fundort	C	H	O	N	Sa.	Anmerkung
1.	Baku	86,65	13,35	—	—	100,00	Ferner 0,064 Schwefel und 0,09 Asche. O wurde in den Destillaten nachgewiesen.
2.	(Brunnen von	87,01	13,22	—	—	100,23	
3.	Benkendorff)	86,89	13,18	—	—	100,07	

Wenn man nur bedenkt, daß jetzt ganze Abhandlungen vorliegen über jedes einzelne Organogen (S, N, P, O), so muß man ohne weiteres zugeben, wie mangelhaft die ersten Angaben über die Elementaranalyse des Bakuer Erdöles waren. Charitschkoff war es, dem zuerst diese Mängel auffallend erschienen, und der darin nur eine der zahllosen Veranlassungen zu einem gründlicheren und vollständigeren Studium der Erdöle sah. Viele Lücken haben Charitschkoff und andere, meistenteils russische Chemiker, bereits gefüllt, aber noch viel mehr Arbeit kann von den Naphthachemikern in der Zukunft erwartet werden. Die Errungenschaften der Naphthachemie werden vom segensreichsten Einfluß auf die Entwickelung der allgemeinen Chemie sein.

Markownikoff und Ogloblin haben mit Sicherheit die Anwesenheit des Sauerstoffs (die Acidität) des Erdöles festgestellt, sprachen sogar von Phenolen [1]) usw., und ungeachtet dessen finden wir in der Rubrik „O" seine Abwesenheit. Mit noch größerer Sicherheit stellten die genannten Forscher die Anwesenheit des Schwefels im Erdöl fest; nichtsdestoweniger war es ihnen unmöglich, eine genaue Schwefelbestimmung durchzuführen.

Jetzt wissen wir von den Organogenen, und speziell vom Sauerstoff, bedeutend mehr. Seit Höfer weiß man, daß den Erdölen mancher Fundorte ein besonders hoher Sauerstoffgehalt charakteristisch ist, so zum Beispiel enthalten:

Fundort	Sauerstoffgehalt Proz.	
Hannover (Ödesse)	6,9	Angaben von St. Claire-Deville
Elsaß (Schwabweiler)	6,9	
Ostgalizien	5,7	
Insel Zante	5,6	
Rumänien (Plojesti)	4,9	

[1]) Die Naphthensäuren wurden im Bakuer Erdöl zuerst von Eichler nachgewiesen, während später Markownikoff und Ogloblin die Naphthensäuren einer genaueren Untersuchung unterzogen.

Charitschkoff hält sogar den Sauerstofftypus des Erdöles für den Kaukasus als besonders charakteristisch und nennt ihn deshalb „Kauasit“, worüber schon bei der Klassifikation der Erdöle gesagt wurde. Kulischambaroff fand seinerzeit den Sauerstoffgehalt des Bakuer Erdöles zu 1 Proz., während Gintl sogar bis 3,1 Proz. fand. (Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten).

Es ist wohl anzunehmen, daß der meiste Sauerstoff in den Erdölderivaten in Form von Naphthensäuren vorhanden ist, welche, wie Charitschkoff gezeigt hat, für die Erdöle aus Baku und Grosny identisch sind; wenigstens wurde das an den aus den betreffenden Kerosinfraktionen beider genannten Erdöle gewonnenen Säuren bewiesen. Die Naphthensäuren gehören zur Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. Die synthetisch dargestellten kristallisieren, während die aus dem Erdöle isolierten, ölartige Flüssigkeiten darstellen. In neuerer Zeit hat sich Ossian Aschan an ihrer Untersuchung beteiligt. Aus dem Gemenge homologer Naphthensäuren wurden zwei Säuren in Form der Methylester isoliert, namentlich $C_7H_{12}O_2$ und $C_8H_{14}O_2$. Aus der letzten wurde der Kohlenwasserstoff, C_8H_{16}, Oktonaphthen isoliert (durch Reduktion mit Jodwasserstoff). Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck lassen sich die Naphthensäuren nicht unzersetzt destillieren, wohl aber unter vermindertem Luftdruck (gegen 100 mm), bei dem man sie sogar fraktionieren kann.

Von den Eigenschaften der Naphthensäuren sind folgende zu verzeichnen. Sie lösen Schwefel auf und sind selbst in Schwefelsäure löslich, aus welcher Lösung man sie durch Wasser fällen kann. Sie bilden saure und neutrale Salze, die in drei Gruppen sich einteilen lassen [1]:

1. Löslich in Wasser und unlöslich in Kohlenwasserstoffen (Salze der Alkalien und des Silbers);
2. unlöslich oder wenig löslich in Wasser und unlöslich in Benzin (Salze der alkalischen Erden);
3. unlöslich oder wenig löslich in Wasser, aber löslich in Benzin (Salze des Aluminiums und der schweren Metalle).

Die letzte Reihe der Salze bietet besonderes Interesse: die Auflösung der frisch gefällten Salze im Benzin geschieht sehr leicht und zwar durch einfaches Ausschütteln mit demselben, wobei merkwürdigerweise eine Farbenänderung eintritt. So zum Beispiel ist das frisch gefällte Kupfersalz grau, während die Benzinlösung derselben grün ist. Die Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß die farblosen, wasserhaltigen Salze in die wasserfreien, gefärbten übergehen.

Analoge Farbenveränderungen kennt man auch in der anorganischen Chemie. So zum Beispiel ist die wässerige Lösung von Rhodankobalt rot gefärbt, während der entwässert ätherische Auszug derselben

[1] Charitschkoff, Über die Zusammensetzung und technischen Eigenschaften der Erdöle russischer Fundorte. Baku 1902.

blau ist [1]). Auch gibt es farblose, wasserfreie Salze, die auf Zusatz von Wasser gefärbt werden. Ein Beispiel repräsentiert das Kupfersulfat, das sogar als Reagens auf Wasser angewandt werden kann.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Erdöles und die Naphthensäuren besitzen ein bedeutend höheres spezifisches Gewicht und bedeutend höheren Siedepunkt als die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Auf S. 73 haben wir gesehen, daß es Charitschkoff gelang, durch kalte Fraktionierung zwei Naphthensäurefraktionen zu isolieren, deren spez. Gew. 1,0794 bzw. 1,0282 war. Das spezifische Gewicht der sorgfältig gereinigten, fast farblosen Naphthensäuren aus Bakuschem Kerosin habe ich zu 0,9629/20° C bestimmt. Es ist also klar, daß durch Verwitterung, und erst recht durch Destillation, indem die flüchtigen, sauerstofffreien Bestandteile entweichen, der Sauerstoffgehalt, das spezifische Gewicht usw. steigen müssen; ganz besonders wird dadurch der Brennwert herabgesetzt. Genau wurde diese Erscheinung von Charitschkoff studiert, und zwar an dem Erdöl aus Grosny.

Unterwirft man nämlich das Masut aus Grosny [2]) der Destillation unter vermindertem Luftdruck, so resultiert ein Harz (Rückstand) von folgender Zusammensetzung:

C	85,00	Proz.
H	6,25	„
O	9,36	„
Asche	0,388	„
Summa	100,998	Proz.

Auf Grund dieser Eigenschaft machte Charitschkoff 1896 den Vorschlag, das Erdöl aus Grosny in eine besondere Gruppe des „harzhaltigen“ Erdöles auszuscheiden (Charitschkoff, „Die Zersetzungsprodukte der Erdöle aus Baku und Grosny“ [russisch], Zeitschrift für die Fettstoffe, 1901).

Die Oxydationsfähigkeit der Naphtha. Dieser Gegenstand hat mich sowohl aus praktischen als aus theoretischen Rücksichten interessiert. Trotzdem gerade die russischen Chemiker so Außerordentliches über den Sauerstoffgehalt der Naphtha geleistet haben, verlangen unter anderen die russischen Eisenbahnbehörden z. B., daß man ihnen neutrale (!) Naphtha oder neutrale Naphthareside liefere [3]). Nach

---

[1]) Rhodaneisen in ätherischer Lösung bleibt rot. Man benutzt diese Erscheinung bekanntlich zur Unterscheidung des Eisens vom Kobalt mittels der Rhodanreaktion.

[2]) Elementaranalyse auf S. 79, Objekt Nr. 4.

[3]) Die deutschen Eisenbahnen sollen einen Gehalt von 0,1 Proz. organischer Säuren zulassen. Diese Grenze ist aber nach Aisinman zu tief gegriffen, da Öle mit 0,7 Proz. bei längerer Einwirkung und einer Temperatur von 50 bis 100° C einen kaum meßbaren Einfluß auf die Metalle ausüben. Das Gesagte gilt allerdings für Schmieröle.

dem oben Gesagten wird es klar sein, daß man zur Erfüllung dieser an und für sich ganz unbegründeten Bedingung die kollossalen Mengen des flüssigen Brennstoffs, die die russischen Eisenbahnen jährlich konsumieren, vor der Lieferung neutralisieren müßte. Mit großer Mühe gelang es mir vor einigen Jahren, zu beweisen, welchen wissenschaftlichen Unsinn die erwähnte Forderung darstellt. Bekanntlich hat Dr. Krämer nachgewiesen, „daß in einem Erdöle, in welchem die Säure neutralisiert wurde, neuerdings Erdölsäuren infolge Sauerstoffaufnahme entstehen. Es wird somit stets dahin gestrebt sein müssen, das frisch geschöpfte Erdöl wohl gegen Luft verwahrt zur Analyse zu bringen" (Höfer).

Ich habe das in Frage stehende Erdöl und das Masut mit $^1/_{10}$-Normalalkali direkt titriert und die Säurezahl in Graden von Burstyn bestimmt. Dieselbe hat sich erwiesen:

Objekt	Spezifisches Gewicht	Burstyngrade	Anmerkung
Baku-Erdöl . . .	0,8814 (15° C)	2,2	7 g Burstyns = 2 Gew.-Proz. freier Säure. Durch Multiplikation der Burstyngrade mit 0,28 erhält man also die Acidität in Prozenten.
Baku-Rückstände	0,9068 (15° C)	2,5	

Man sieht also, daß sowohl das Erdöl als die Rückstände eine nennenswerte Acidität besitzen, deren Entstehung unvermeidlich ist, und daß die Acidität der Rückstände größer ist als die des Rohöles. Interessant ist es bei dieser Beobachtung, daß die Titration mit $^1/_{10}$-Normalalkali sich leicht ausführen läßt und zwar einfach im Erlenmeyerschen Kölbchen unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator und die Farbenänderung bei der Titration durch die dunkle Farbe der Öle nicht maskiert wird. Hieraus ergibt sich folgende Regel: Man kann von Mineralölen (Erdöl und seine Derivate) nur verlangen, daß sie frei seien von Mineralsäuren, aber nicht von organischen Säuren.

Der Sauerstoffgehalt der Erdöle steht also fest. Es ist anzunehmen, daß der Sauerstoff dem Erdöle noch an seiner Lagerstätte eigen ist. So wies z. B. Charitschkoff Sauerstoff („Säuren") nach in dem das Erdöl begleitenden Wasser aus dem Fundorte Kudako (unweit von Noworossisk). Dasselbe gilt auch von dem Grosnyschen Fundorte. In dem Kudakoschen Erdölwasser [1]), welches basisch reagierte, wurden Erdölsäuren nachgewiesen. Es ist möglich, daß diese Säuren durch das Wasser aus dem

[1]) Dem das Erdöl begleitenden Wasser werden in der letzten Zeit Spezialforschungen gewidmet, und zwar in bezug auf die darin enthaltenen Salze. Besonders beachtenswert sind die Arbeiten von Höfer und Charitschkoff. (Höfer, Erdölstudien. Wien 1902; Charitschkoff, Über die Zusammensetzung der Salzwässer des Erdöles. Njephtjanoje Djelo 1905, S. 1839 bis 1843.)

Erdöle ausgelaugt wurden, wodurch es zu erklären wäre, warum in manchen Erdölen die Naphthensäuren nicht immer nachzuweisen waren. — Andere sind dagegen der Meinung, daß das Erdöl im Innern der Erde neutral ist, und daß die Acidität erst als Produkt der Berührung mit der Luft zu betrachten ist. Jedenfalls steigt der Sauerstoffgehalt an der Luft: teils durch Verwitterung, teils durch Oxydation und Verharzung. Auf diese Oxydationsvorgänge läßt sich vielleicht auch das Auflösungsvermögen der Metalle durch Mineralöle zurückführen. Markownikoff hat bewiesen, daß Öle, die bereits mit metallischem Natrium behandelt waren, diese Eigenschaft verlieren. Mehrfache Behandlung eines Mineralöles mit Schwefelsäure [1]) befreit dieselben nicht gänzlich von den Sauerstoffverbindungen. — Besonders rasch geschieht die Sauerstoffaufnahme in Gegenwart von Metallen, z. B. von Blei. Leitet man in ein in einem ausgebleiten Gefäß befindliches Öl einen Luftstrom ein, so kann man nach einer halben Stunde in dem Öle Blei nachweisen, dessen Auflösung nur unter dem Einflusse des Sauerstoffs geschehen konnte. Darin besteht ja bekanntlich einer der Übelstände der Luftmischer beim Raffinieren der Öle.

Praktisch ist die Oxydationsfähigkeit des Erdöles ebenfalls hoch interessant. Darauf beruht die Anwendung der billigen Schmieröle aus Naphtha (Oleonaphth usw.) zur Verfälschung der Firnisse [2]), die seit Jahren geübt wird. Mit der Zeit wird eine solche Fabrikation ebenso zugelassen werden müssen, wie die Fabrikation von künstlichem Baumöl; es wird vom künstlichen Mineralölfirnis die Rede sein, welcher zu entsprechend billigerem Preise zu verkaufen sein wird. Wenigstens lassen sich Mineralfarben sogar an gewöhnlichem Masut und Kreide, z. B. an Kerosin, recht gut verreiben.

Ferner wurden Versuche angestellt, das Masut, als kohlenstoffreicher Körper mit hoher Reduktionsfähigheit, an Stelle der Kohle im Hochofenprozeß anzuwenden. Die Resultate waren ziemlich befriedigend.

Die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs. Bei der Elementaranalyse ergibt sich der Sauerstoffgehalt aus der Differenz. — Indirekt bestimmt man denselben bei der Ermittelung der Acidität. Dieselbe geschieht entweder nach dem Verfahren des österreichischen Marineingenieurs und Chemikers Burstyn [3]) in den sogenannten Burstynschen Graden oder durch Titration mit $^1/_{10}$-Normalalkali und Reduzierung der erhaltenen Acidität auf die äquivalente Menge Schwefelsäureanhydrid (SO_3).

---

[1]) Sogar 15 mal.

[2]) Das spezifische Gewicht, der Flammpunkt, aber auch in erster Linie der fast unverrichtbare Dichroismus läßt sofort einen Mineralölfirnis von einem Pflanzenölfirnis aus gekochten, trocknenden Ölen unterscheiden.

[3]) Fresenius [illegible] analyt. Chem. 11, 238 (1872); Dingl. Polyt. Journ.

Aciditätsbestimmung nach Burstyn. Die Titration geschieht, wie ich auf S. 97 beschrieb. Die Acidität in Graden von **Burstyn** gibt an, wie viel Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normallösung von KOH auf 10 ccm des zu untersuchenden Öles zur Neutralisation desselben angewandt wurden. Durch einen speziellen Ölsäuremesser läßt sich der Aciditätsgrad des alkoholischen Säureauszuges aus dem Öle direkt ablesen. Dem Instrument wird eine Gebrauchsanweisung beigegeben, aus der das Nähere ersichtlich wird.

Nach den Angaben von **Burstyn** können Öle mit 4 bis 6° Säuregehalt sehr gut als Maschinenöle angewandt werden. Öle mit höherem Säuregehalt sollen nur bei rohen Lagern und da auch nur dann verwendet werden, wenn Eisen auf Eisen läuft, und kein Zink, Kupfer, Blei, Antimon oder Legierungen dieser Metalle zugegen sind. Für feinere Maschinen, z. B. Nähmaschinen, soll die Acidität zwischen 1 und 2 Säuregraden liegen.

Aciditätsbestimmung nach der Vorschrift der Bakuer Kommission. Der quantitativen Bestimmung wird die Lackmusprobe vorausgeschickt: Etwa 5 ccm des zu untersuchenden Öles werden im doppelten Volumen Benzin gelöst und mit einer alkoholischen Lackmuslösung ausgeschüttelt. Werden dabei keine Säuren nachgewiesen, so ist eine weitere Prüfung überflüssig. Im Gegenfalle verfährt man, wie folgt:

20 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einen graduierten Glaszylinder gebracht (dickflüssige Öle werden zuerst etwas vorgewärmt) und mit 40 ccm Alkohol versetzt, einige Minuten geschüttelt und alsdann stehen gelassen. Von der oberen Alkoholschicht nimmt man 20 ccm, setzt 1 ccm einer Phenolphtaleïnlösung zu und titriert mit $^1/_{10}$-Normalalkalilösung. Die Lösung kann vor dem Titrieren durch einen trockenen Filter durchgelassen werden. Durch Multiplikation des erhaltenen Resultats mit 2 erhält man diejenige Menge von $^1/_{10}$-Normalalkali, welche zur Neutralisation der Säuren notwendig ist. Multipliziert man diese Zahl mit 0,004, so erhält man diejenige Menge Schwefelsäureanhydrid (SO_3), der die vorhandene Säuremenge entspricht. Das Resultat erhält man in Volumprozenten.

Laut obiger Vorschrift wurden die Säuren aus dem Öle durch einmaliges Ausschütteln mit Alkohol extrahiert; vollständig soll diese Extraktion erst nach dreimaligem Ausschütteln sein. Will man sich aber mit einmaligem Ausschütteln begnügen, so kann das nur unter Anwendung einer gewissen Korrektur geschehen. **Holde** hat folgende Korrektur vorgeschlagen:

Wurden gefunden	0,015	bis	0,025	Proz.,	so muß	man	hinzufügen	0,005	Proz.
„	„	0,025	„	0,033	„	„	„	„	0,010	„
„	„	0,033	„	0,069	„	„	„	„	0,015	„
„	„	0,069	„	0,089	„	„	„	„	0,020	„
„	„	0,089	„	0,099	„	„	„	„	0,025	„
„	„	0,099	„	0,115	„	„	„	„	0,030	„
„	„	0,115	„	0,145	„	„	„	„	0,045	„

Die dabei erzielte Genauigkeit beträgt = ± 0,01 Proz.

Weist ein Öl einen Säuregehalt unter 0,01 Proz. SO_3 : so wird ein solches Öl als neutral betrachtet.

Der Schwefelgehalt und seine Bestimmung.

Der Schwefelgehalt in den Erdölen verschiedener Fundorte im allgemeinen recht gering. Doch läßt sich derselbe schon am ruche erkennen, der meistenteils an den Geruch von Schwefelwassers und Merkaptan erinnert.

Der Schwefelgehalt der russischen Erdöle schwankt gewöhn zwischen 0,25 bis 0,50 Proz. (Maximum), während das sogenan natürliche Gas aus den Schlammvulkanen am Kaukasus 0 bis 0,31 Pı Schwefelwasserstoff enthält, also noch etwas weniger Schwefel.

Nr.	Fundort	Schwefelgehalt Proz.	Analytiker	Anmerkung
1.	Lima	2	Mabery	—
2.	Grosny	0,321	Lidoff	—
3.	„	0,13—0,14	Charitschkoff	—
4.	Petrowsk (kasp. Geb.) . .	0,378	„	—
5.	Fergan (transkasp. Geb.)	0,57	„	—
6.	Baku	0,0276	Engler	—
7.	Kirgisensteppe	1,87	Peckham	—
8.	Elsaß	0,134—0,138	Krämer	Thiophenart
9.	Peine (Hannover) . . .	0,077—0,085	„	Verbindung
10.	Terra di Lavore (Italien)	1,30	Engler	—
11.	Kanada	0,98	Redvood	—
12.	Binagady[1]) (Kaukasus) .	0,41	Nastjukoff	—

Etwas mehr Schwefel enthalten einige amerikanische Erdö namentlich das aus Lima, deren Verarbeitung dadurch stark erschw wird, und auch die Erdöle aus Ohio, Texas und Kanada.

Die schwefelreichen Erdöle hat Mabery in eine besondere Klas „Maberyt“, ausgeschieden, während wir die meisten Untersuchung über die Schwefelverbindungen im russischen Erdöle Charitschk zu verdanken haben.

In der Literatur liegen folgende Daten über den Schwefelgeh der Erdöle vor (s. obige Tabelle).

In den Destillaten wurden folgende Schwefelmengen nachgewies

[1]) Nach Karius bestimmt. Die Methode von Lidoff e 0,25 Proz.

Produkt	Schwefelmenge Proz.	Analytiker
Benzin aus Grosny	0,017—0,0522	Charitschkoff
Kerosin „ „	0,040—0,17	„

Aus den aufgezählten analytischen Daten sieht man, daß der Schwefel durchaus nicht als wesentlicher Bestandteil der Erdöle aufgefaßt werden kann, sondern vielmehr als Beimengung. Nur in der Gruppe „Maberyt" ist der Schwefelgehalt ein beträchtlicher. Aber auch hier nimmt Prof. Mabery an, daß wir es mit einer „sekundären Naphthabildung" zu tun haben, da die das Erdöl begleitenden Bergarten ebenfalls schwefelhaltig sind; man kann also eine Gegenwirkung zwischen dem betreffenden Erdöle und den schwefelhaltigen Bergarten annehmen. Es ist also auch bei den Maberyt-Erdölen fraglich, ob der Schwefel als wesentlicher Bestandteil betrachtet werden kann. Ungeachtetdessen gibt es eine sehr sinnreiche Naphthaentstehungstheorie, namentlich von Roche, welche nicht nur die Bildung der Naphthene zu erklären versucht, sondern auch die des Schwefels. Aus den oben angegebenen und anderen Gründen fehlt es der Theorie an Wahrscheinlichkeit.

Die den Erdölderivaten einen so üblen Geruch verleihenden Schwefelverbindungen sind meistenteils: Schwefelwasserstoff, Merkaptane, Thioäther und sogar Thiophen, letzteres freilich nur in sehr geringer Menge.

Wie gesagt, besteht einer der Hauptzwecke der Raffinierung in der Beseitigung des üblen Geruches, mithin auch der Schwefelverbindungen. Deshalb hat man sich vielfach um die Untersuchung dieser Verbindungen bemüht. Besondere Verdienste haben sich darin erworben: Mabery und Smidt durch die Untersuchung der Schwefelverbindungen im Lima-Erdöl, und der unermüdliche Charitschkoff durch seine einzig in ihrer Art dastehende Untersuchung der Schwefelverbindungen im Grosnyschen Benzin. Diese Untersuchungen sind in seiner schon mehrmals zitierten Dissertation niedergelegt.

Aus der Limanaphtha haben Mabery und Smidt Thioäther isoliert, und zwar:

$(CH_3)\,2\,S$, Methylsulfid,

$\begin{matrix} H_3C \\ H_5C_2 \end{matrix}\!>\!S$, Methyläthylsulfid,

$(C_2H_5)\,2\,S$, Äthylsulfid usw.

Den Bakuer Produkten fehlen solche Verbindungen (Charitschkoff), wohl aber sollen sie in den Bibi-Eybathschen vorhanden sein.

Charitschkoff stellte sich zur Aufgabe, die Frage zu lösen, ob Thioäther auch im Grosnyschen Erdöle vorhanden wären, also in seiner bis 150° C siedenden Benzinfraktion vom spezifischen Gewicht 0,710.

Zu diesem Zwecke wurde das Benzin zunächst vom Schwefelwasserstoff befreit, was durch Ausschütteln mit Bleiacetat geschah. Für die Versuche wurden 10 Liter Benzin genommen. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelblei und Abstehenlassen wurde das Benzin mit einer Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) 1 : 20 behandelt. Zuerst entstand eine Trübung der Benzinschicht, die allmählich stärker wurde, die Flüssigkeit wurde schließlich milchweiß, und zuletzt schied sich ein weißer pulverförmiger Niederschlag aus. — Letzterer wurde durch Dekantation auf einem Filter gesammelt, und nach dem Entweichen des Benzins mit verdünntem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

Der Quecksilberniederschlag wies folgende Eigenschaften auf: 1. In Wasser schwer löslich. 2. Schon bei 80° C beginnt seine Zersetzung unter Ausscheidung einer Übelkeit hervorrufenden Verbindung. 3. Bei weiterer Erwärmung im Tiegel scheiden sich am Deckel desselben Quecksilber und Schwefel aus, und aus dem Tiegel entweichen weiße Dämpfe von durchdringendem Geruche. 4. Rauchende Schwefelsäure zersetzt die Verbindung vollständig. 5. Salpetersäure zersetzt die Verbindung nur langsam unter Bildung von Quecksilbersulfid; im zugeschmolzenen Rohre bei 200° C geht die Zersetzung noch langsamer. 6. Sogar verdünnte Salzsäure zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung stark übelriechender Verbindungen, deren Geruch genau an den des Grosnyschen Benzins erinnert. 7. Bei längerem Erwärmen mit Kupfer tritt Zersetzung ein unter Ausscheidung von Schwefelkupfer. 8. Salpeterschwefelsäure (Nitrierungsgemisch) zersetzt die Verbindung unter Bildung von Quecksilbersulfid.

Die Schwefelbestimmung in der Quecksilberverbindung geschah nach Karius unter Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium.

Die Quecksilberbestimmung geschah folgendermaßen: die Verbindung war in Wasser suspendiert und dann wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fiel HgS aus, während auf der Oberfläche des Wassers Öltröpfchen schwammen. Das HgS wurde zur Beseitigung der Öltröpfchen mit Alkohol gewaschen und dann zur Wägung, wie üblich, vorbereitet.

Das Mittel aus vier Analysen der Verbindung ergab:

Hg = 60.6 Proz.
S = 7.74 „

Außer der Quecksilberverbindung wurden auch Doppeltverbindungen mit $PtCl_2$ dargestellt. Letztere entstehen zwar schwerer, kristallisieren aber bedeutend leichter als die Quecksilberverbindung und sind im Alkohol leichter löslich; in Wasser sind sie ebenfalls unlöslich.

Für die Formel des Merkaptides würden 20 Proz. S erforderlich sein $\left(Hg{<}^{S-C_2H_5}_{S-C_2H_5}\right)$. Die obige Analyse spricht also nicht für die

ıwesenheit von Merkaptanen im Benzin. Es ist vielmehr anzunehmen, ß wir es im Benzin mit einem Gemisch aus Thioäthern und anderen hwefelfreien Körpern, die durch $HgCl_2$ ebenfalls gefällt werden, zu ın haben.

Schwefelverbindungen sind in den leichtesten Benzinfraktionen achweisbar und zwar mit einem Siedepunkte von 30° C, die ohne ıweifel aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. Grosnysches Benzin (Siedepunkt bis 100° C) gibt die Indopheninreaktion mit der Lösung von Isatin, was auf die Anwesenheit von Thiophen hinweist. Vorläufig wurde die Menge des Thiophens nur annähernd auf kolorimetrischem Wege bestimmt, und zwar durch Vergleich der Farbe bei der Indopheninreaktion mit einem Benzol, dem eine bestimmte Thiophenmenge zugesetzt wurde. Auf diese Weise wurde der Gehalt des Benzins an Thiophen zu 1 : 1 000 000 bestimmt.

Im Januar 1904 haben Heusler und Dennstedt im Verein rheinischer Chemiker eine höchst interessante Mitteilung gemacht. Sie haben nämlich bewiesen, daß in den Leuchtölen aus Naphtha und aus Braunkohlenteer chemisch gebundene Schwefelsäure vorhanden ist[1]) und zwar in Form von Estern der Schwefelsäure. Die Bildung dieser Ester würde nach folgender Formel zu erklären sein:

$$O_2S\begin{cases} O-H \\ O-H \end{cases} + 2\,C_nH_{2n} = O_2S\begin{cases} O-C_nH_{2n+1} \\ O-C_nH_{2n+1} \end{cases}$$

Diese Verbindungen sind in den Naphthenen löslich, und läßt sich die Schwefelsäure auf die übliche Weise quantitativ bestimmen.

Zur Ausscheidung der Schwefelsäureester aus Kerosin verfährt man folgendermaßen: Man erhitzt das Kerosin mit Anilin[2]) auf dem Paraffinbade bei 140° C; dabei entsteht ein weißer Niederschlag des anilinschwefelsauren Salzes, welches im Kerosin unlöslich ist. Die Reaktion geht nur langsam vor sich und ist nach einer Stunde noch nicht beendet. Durch Erwärmen über 140° C, etwa bis 160° C, kann man die Reaktion nicht beschleunigen, weil dann die Bildung von Sulfanilsäure usw. möglich ist, aus der die Schwefelsäure durch Chlornatrium nicht auszuscheiden ist. Das ausgeschiedene Salz wird durch Wasser zersetzt, und weiter wird die Schwefelsäurebestimmung in bekannter Weise durch $BaCl_2$ in saurer Lösung ausgeführt.

Die Entdeckung erscheint insofern von höchster Bedeutung für die Raffinierungstechnik, als man eine Bindung der Schwefelsäure und eine Auflösung der Verbindung in dem Leuchtöle, aus dem es sich nicht beseitigen läßt, gar nie erwarten konnte. Vielleicht wird man die gegenwärtigen Raffiniermethoden der Leuchtöle dahin ab-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904.

[2]) Dennstedt meint, vielleicht würde sich Pyridin besser als Anilin bewähren.

ändern müssen, daß die Ätherschwefelsäuren aus denselben ausgeschieden, und die Leuchtöle so völlig frei von anorganischen Säuren werden[1]).

Ferner sieht man, daß die übliche Natronprobe, auf die wir später noch zurückkommen, nicht mehr ausreicht, um den Raffinierungsgrad anzugeben: sie gibt wohl ein Urteil über die Menge der in Wasser unlöslichen organischen Säuren, während die Ätherschwefelsäuren löslich sind.

Viel zweckmäßiger erscheint die von Doroschenko 1893 vorgeschlagene Methode der direkten Titration der freien Säuren.

Zur Beseitigung der Schwefelverbindungen in den amerikanischen Erdölen mit hohem Schwefelgehalt muß man unter Umständen zu den stärksten chemischen Agentien greifen, wie z. B. Salpetersäure, Chromsäuregemisch usw. Hermann Frasch schlug vor, solche Erdöle mit Kupferoxyd zu behandeln, alsdann mit Schwefelsäure und Natronlauge, wobei das Kupferoxyd regeneriert wird. Diese ihrerzeit patentierte Methode hat sich aber in der Praxis vorläufig noch nicht bewährt, ebenso wie die Methode der Behandlung mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge.

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes. Schon qualitativ läßt es sich bestimmen, ob überhaupt Schwefel in einem Öle vorhanden ist, und ob die vorhandene Menge die Unschädlichkeitsnorm übertrifft. Das zu untersuchende Öl wird mit einem Stückchen metallischen Kaliums destilliert. Ist Schwefel vorhanden, so entsteht am Kaliumstückchen ein gelber Anflug, nachdem etwa ein halbes Flüssigkeitsvolumen abdestilliert wurde. Als Kontrollprobe kann folgende dienen: Das Kaliumstückchen wird in ein Probierglas geworfen, das bis zu ein Drittel mit Wasser gefüllt ist; nachdem alles Kalium und Wasserstoff bereits verbrannten, kann man in der Flüssigkeit mittels Nitroprussidnatrium die Anwesenheit von Schwefelkalium nachweisen; es entsteht bekanntlich eine schön violette Färbung. Auch durch Zusatz von Bleiacetat kann man die Anwesenheit von Schwefel konstatieren. Wegen der großen Empfindlichkeit der Nitroprussidnatriumreaktion kann man auf solche Weise die geringsten Schwefelmengen nachweisen, die im Kerosin usw. noch keine schädlichen Wirkungen hervorzurufen vermögen.

Will man aber wissen, wann diese Grenze überschritten ist, so verfährt man, wie folgt: Man destilliert das Öl und beobachtet nun, ob während des Überganges der letzten Fraktionen H_2S oder SO_2 entstehen, und ob der Kolbenrückstand nicht dunkel gefärbt ist. In solchem Falle kann man mit Sicherheit sagen, daß die vorhandene

[1]) Charitschkoff hat in einigen russischen Kerosinsorten die erwähnten Ätherschwefelsäuren quantitativ nachgewiesen (in Gemeinschaft mit Ssadowsky).

hwefelmenge über die Norm hinausreicht und als schädlich erklärt ›rden kann.

In Schmierölen weist V. I. Ragosin die Anwesenheit von Schwefel ırch Erwärmen mit Jod nach, wobei sich Schwefelwasserstoff aus-›heidet. Er läßt nämlich die Anwesenheit von Sulfosäuren zu, die ›ährend der Raffination entstehen könnten.

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Zunächst hat man die bekannte Methode von Karius, die Zersetzung der Substanz mit Salpetersäure unter Zusatz von Kaliumbichromat; alsdann die kalorimetrische Methode, die bereits auf S. 93 erwähnt wurde. — Speziell für Erdölderivate wurde von Prof. Lidoff in Charkow folgende Methode in Vorschlag gebracht, die als Abänderung der von Eschke für die Schwefelbestimmung in Steinkohlen zu betrachten wäre.

Nach Lidoff werden 2 bis 2,5 g des Erdöles in Äther aufgelöst (10 bis 20 ccm); diese Lösung wird mit 30 bis 40 g eines feinst zerkleinerten Gemisches aus 1 Tl. Salpeter und 2 Tln. Soda verrieben, wobei auf die Reinheit der letzteren acht zu legen ist. Der Äther wird auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank abgetrieben. Das zurückgebliebene trockene Gemisch wird in kleinen Portionen in einen glühenden Platintiegel hineingetragen, welcher auf einem Bunsenbrenner erwärmt wird. Neue Portionen werden nur nach stattgehabter Verbrennung der vorhergehenden zugegeben. Ist die Masse zusammengeschmolzen und kein Kohlenrückstand zu merken, so wird die Schmelze abgekühlt und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und alsdann die Schwefelsäure mittels $BaCl_2$ in bekannter Weise bestimmt.

Für leichte Erdöle eignet sich wohl sehr gut die von Heusler modifizierte Methode von Allen. Die Modifikation besteht darin, daß Heusler an Stelle des Ammoniumcarbonats [1]) Kaliumpermanganat (Chamäleon) anwendet. Die Arbeit nach Heusler geschieht, wie folgt: Das auf den Schwefelgehalt zu prüfende Öl wird unter einer Glocke mit passendem Abzug verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden abgesaugt und auf dem Wege werden sie durch einen Chamäleongegenstrom oxydiert, in dem alles SO_2 in SO_3 übergeht. Die Schwefelsäure wird nun nach den bekannten analytischen Methoden bestimmt, während das Gewicht des verbrannten Öles aus der Differenz der Gewichte vor und nach dem Versuche sich bestimmen läßt.

Engler und Kissling [2]) haben unabhängig voneinander ein anderes Verfahren ausgearbeitet, und zwar nimmt Engler als Ab-

---

[1]) Rudolf Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten 1897, . 118.

[2]) Aisinman, Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölıdustrie. Stuttgart 1897.

sorptionsflüssigkeit Bromlauge (eine Lösung von Br in Kalilauge oder Kaliumcarbonat).

Im natürlichen Gas der Schlammvulkane wies Charitschkoff den Schwefelgehalt (H_2S) auf jodometrischem Wege nach.

Der Phosphorgehalt.

Sofern es aus den Angaben der Literatur zu ersehen ist, enthalten die meisten Erdöle keinen Phosphor. Nur im natürlichen Gase der Schlammvulkane (Kaukasus), dieser „primordialen Naphtha“ nach dem trefflichen Ausdrucke Charitschkoffs, wurden ganz geringe Phosphormengen in Form von Wasserstoffverbindungen nachgewiesen. Diese Phosphormengen können aber nur als Spuren von PH_3 betrachtet werden und sind nicht allen Schlammvulkangasen eigen; die Gase mancher Schlammvulkane sind phosphorfrei.

Die Bestimmung des Phosphors im natürlichen Gase führte Charitschkoff folgendermaßen aus: 1 Liter des Gases wurde durch eine Lösung von unterbromigsaurem Kalium geleitet, wodurch Phosphorwasserstoff (H_3P) zu Phosphorsäure oxydiert wurde (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1904, S. 1095). Der Anwesenheit von H_3P schreibt Charitschkoff die Selbstentzündlichkeit des Naturgases zu [1]). Das spezifische Gewicht einiger untersuchter Gasproben war: 0,563 bis 0,760 ($H = 750$ mm, $T = 17^0$ C).

In einem das Erdöl aus Tschengeleck (Krim) begleitenden Salzwasser fand Prof. Potylitzin 0,002 Proz. Phosphorsäure. Diese Beobachtung steht vorläufig vereinzelt da, und bietet keine genügende Veranlassung zu irgend welchen wissenschaftlichen Schlüssen.

Im übrigen sei auf Höfers Erdölstudien (Sitzungsber. d Akad. d. Wissensch. in Wien 1902) verwiesen.

Der Stickstoffgehalt.

Wie wir bereits gesehen haben, kommen die Organogene in den Erdölen nur ausnahmsweise vor, oder wenigstens so selten und in so geringen Mengen, daß es nicht möglich ist, dieselben als Grundbestandteile der Erdöle zu betrachten; man muß vielmehr annehmen, daß ein Erdöl wesentlich ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen repräsentiert, welches von größeren oder geringeren Beimengungen begleitet wird.

Das Gesagte hat auch für die in den Erdölen vorhandenen Stickstoffverbindungen Geltung. Während die deutschen Erdöle, nach den Angaben von Krämer, Böttcher und St. Claire-Deville, so gut wie stickstofffrei sind, enthalten die Erdöle anderer Fundorte im allgemeinen nur geringe Stickstoffmengen, meistenteils in Form von Pyridin- und chinolinähnlichen Basen.

---

[1]) Erdgas oder natürliche Brenngase (nach Höfer).

Die Stickstoffverbindungen wurden aus den russischen Erdölen uerst von Tistschenko[1]) 1893 isoliert und von Chlopin[1]) geauer studiert. Letzterer behandelte Masut mit Schwefelsäure und olierte auf solche Weise 0.05 Proz. einer ölartigen Substanz, die dem eruche nach an Pyridin erinnert. Die Salze dieser Substanz kristallisieren nicht, geben aber mit Platinchlorid Doppelsalze. Fast gleicheitig mit Chlopin isolierte Schestakoff eine ähnliche Substanz.

Man sieht also, wie gering der Stickstoffgehalt der russischen Erdle ist. Nach Charitschkoff enthalten dieselben folgende Stickstoffengen:

Fundort	Stickstoffgehalt Proz.
Rußland.	
Kaukasische Erdöle	0,12
Transkaspische Erdöle	0,2
Fergansche Erdöle	0,57

Etwas größere Stickstoffmengen fand seinerzeit Peckham in den Erdölen Kaliforniens und zwar:

Fundort		Stickstoffgehalt Proz.
Amerika.		
Kalifornien	Pico Springs	1,0165
	Canada Lago	1,0855
	Maltha	0,5645
Westvirginen, Kumberland		0,5400
Ohio, Mecca		0,2300

Die Anhänger des organischen und speziell des animalischen Ursprunges der Erdöle wollten in den geringen Mengen ammoniakalischen Stickstoffs oder solchen in Form von organischen Basen einen Beweis für die Richtigkeit ihrer Ansichten sehen. Nun ist aber erstens die Menge des „ammoniakalischen" Stickstoffs in den meisten Erdölen zu gering; andererseits weiß man ja, daß Hugo Erdmann eben ammoniakalischen Stickstoff in manchen Mineralien auffand; man sieht also, daß man Beweise für den animalischen Ursprung der Naphtha in anderen Eigenschaften derselben suchen muß, und daß ein stickstoff-

[1]) Chlopin und Tistschenko nehmen an, daß eben die Stickstoffverbindungen des Erdöles seine schädlichen Wirkungen bedingen. Kupziss meint dagegen, daß es in erster Linie die flüchtigen Bestandteile, dann aber die Naphthensäuren wären, die schädlich wirken. Letztere bilden mit den in Wasser gelösten Bicarbonaten der alkalischen Erden Salze. Ich kann die Ansichten von Kupziss nicht ganz teilen, da diese Salze in Wasser unlöslich sind.

reiches Erdöl auch mineralischen (anorganischen) Ursprunges sein kann. Diesen Gedanken entsprechend, habe ich das 1894 von Dr. Salathé in Kalifornien entdeckte Rohöl, dessen Destillate eigentümlicherweise in Salzsäure völlig löslich sind und aus organischen Basen der Pyridin- und Chinolinreihe bestehen, nicht zu den Erdölbildungen im engen Sinne des Wortes zählen können. [Peckham hat später dieses Öl genauer untersucht und eine Verarbeitungsmethode desselben angegeben]. Mir ist es vielmehr fraglich, ob wir ein solches Naturprodukt überhaupt als Erdöl betrachten können, trotzdem Charitschkoff annimmt, daß es keine sekundäre Ölbildung repräsentiert. Ich denke ferner, daß wir es hier entweder mit einem selbständigen, mit dem Erdöl nichts gemein habenden Mineral (Bitumen) zu tun haben, oder mit einem Gemenge aus natürlichen Kohlenwasserstoffen [1]) (Erdöl) und natürlichen organischen Basen, die ebenfalls als selbständiges Mineral zu betrachten wären, und die mit dem genannten Erdöle gemeinschaftliche Lagerstätte haben, so daß sie sich mit demselben zu einem Öle vermischen konnten.

Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs geschieht gewöhnlich nach der Methode von Will und Varentrapp.

Wie unsere Ansichten über die Genesis der Erdöle sich nach dem über den Organogengehalt derselben Gesagte gestalten, darüber soll im Kapitel über das Verhalten der Erdölderivate gegen das polarisierte Licht die Rede sein.

Zuletzt sei der Stickstoffgehalt des „natürlichen Gases" der Schlammvulkane besprochen. Darüber weist die Literatur leider nur einander widersprechende Daten auf. Während Charitschkoff in den kaukasischen Gasen von 4 bis 53 Proz. N auffand, gaben ihrerzeit Bunsen und Carl Schmidt (Dorpat) ganz andere Daten an, und zwar fand Bunsen, daß diese Gase stickstofffrei sind, und aus:

Halbinsel Taman	Kohlenoxyd . . .	4,44 Proz.
	Grubengas . . .	95,56 „

bestehen.

Carl Schmidt fand dagegen in einer anderen Gasprobe:

Kohlenoxyd	0,93 Proz.
Olefine	4,11 „
Grubengas	92,49 „
Wasserstoff	0,94 „
Stickstoff	2,13 „
	100,60 Proz.

Hebel fand in einigen Schlammvulkangasen an der Taman nur 2 Proz. Luft, deren Anwesenheit er auf Zufälligkeit zurückführen will. Seine Angaben sind:

[1]) Dann wird aber die Löslichkeit in Salzsäure unbegreiflich. Mithin würde die erstere Annahme die richtigere sein.

Die Zahlen bedürfen wohl keiner weiteren Erläuterung. Man weiß ja, welche Schwierigkeiten eben die tschelekensche Naphtha[1]) bei ihrer technischen Verarbeitung darbot, und mit welcher Mühe diese überwunden wurden.

Zur quantitativen Bestimmung des Paraffins bedient man sich folgender drei Methoden:

1. Methode von Engler und Böhm[2]). 5 bis 8 g der zu untersuchenden Substanz werden im Erlenmeyerschen Kölbchen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther behandelt und zwar zuerst bei Zimmertemperatur bis zur vollständigen Lösung. Alsdann wird das Kölbchen vorsichtig in ein Kältegemisch gebracht (Salz und Schnee). Nachdem die Temperatur bis auf — 20° C gesunken ist, und die Kristallisation des Paraffins begonnen hat, wird rasch filtriert, wobei der Trichter ebenfalls von einem Kältegemisch umgeben ist. Die Temperatur soll nicht über — 15° C steigen. Das auf dem Filter gesammelte Paraffin wird mit kaltem Alkoholäthergemisch gewaschen bis zum Verschwinden jeder Spur flüssigen Öles; das Paraffin wird auf dem Filter mittels Benzol extrahiert, letzteres in einer gewogenen Schale abgedampft und das Paraffin gewogen.

Bemerkt man, daß nach dem Abdampfen dem Paraffine Ölspuren anhaften, so muß man die obige Lösungs- und Fällungsoperation bei 20° C wiederholen.

Manchmal fällt harzhaltiges Paraffin aus. Um diesem Übelstande vorzubeugen, empfiehlt Charitschkoff, Erdöl, Masut und andere dunkle Substanzen zunächst von den Harzen zu befreien und dann erst die Paraffinbestimmung durchzuführen. Die Ausscheidung der Harze geschieht, wie bereits erwähnt, durch Behandlung der betreffenden Öle mit Schwefelsäure in einer Lösung in gleichem Volumen Petroleumäther.

2. Die von Holde verbesserte Methode von Engler und Böhm. [illegible] bis 2 g Erdöl löst man in 50 ccm Äther. Zur Lösung setzt man die halbe Gewichtsmenge Alkohol hinzu und stellt auf 12 Stunden auf Eis. Das ausgeschiedene Paraffin wird auf einem gewogenen Filter gewaschen und zwar zunächst mit Alkoholäther und dann mit reinem [illegible]grädigen Alkohol. Es ist zweckmäßig, die Filtration durch Evakuierung zu beschleunigen.

3. Die Methode von [illegible] und Pantjuchoff[3]). 5 g des [illegible] Destillates werden im Erlenmeyerschen Kolben abgewogen. Dann werden etwa 25 g Amylalkohol [illegible] d. h. 12,5 g 90grädigen Äthyl-

[1]) [illegible] zur Verarbeitung der tschelekenschen Naphtha [illegible] von der Gesellschaft Gebr. Nobel getroffen.

[2]) Dingl. Polyt. Journ. [illegible]

[3]) Diese Methode wurde in der russischen „Zeitschrift für Fettstoffe" [illegible] eine Vervollständigung des Verfahrens [illegible] Dingl. Polyt. Journ. [illegible] 274, 1888.)

alkohols. Gewöhnlich merkt man sofort eine Trübung, die vom ausscheidenden Paraffin herrührt. Zur vollständigen Ausscheidung des Paraffins stellt man jedoch mindestens auf 4 bis 6 Stunden auf Eis; noch besser läßt man es die Nacht durch auf Eis stehen. Die Filtration geschieht, wie bereits beschrieben (in den obigen zwei Methoden). Das Waschen des weichen, gelblichen Paraffinniederschlages auf dem Papierfilter geschieht durch ein kaltes Gemisch aus Amyl- und Äthylalkohol (2 : 1). Nach dem Wegwaschen der anhaftenden Öltröpfchen erscheint das Paraffin weiß. Zur Beseitigung des hochsiedenden Amylalkohols wird mit 75grädigem Spiritus nachgewaschen und der Rückstand auf dem Filter bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der Harz- und Asphaltbeimengungen.

Die übliche Methode besteht in der Behandlung der Mineralöle mit Schwefelsäure (1,624 spez. Gew.) in einem Meßzylinder. Nach dem Grade der eingetretenen Kontraktion wird der Harzgehalt bestimmt. Die Methode wurde von Holde vorgeschlagen. Charitschkoff bezweifelt ihre Genauigkeit. Das ist auch begreiflich, wenn man bedenkt, daß auch manche ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf die Schwefelsäure reagieren können. In qualitativer Beziehung äußert sich die Reaktion in einer Rotfärbung der betreffenden Öle auf Zusatz der Schwefelsäure.

Aisinman will zur Ermittelung der Harze ihre Lösungsfähigkeit in 70grädigem Alkohol benutzen, während Valenta[1]) von der Jodzahl ausgeht; dieselbe soll nämlich folgende sein:

Öle	Jodzahl
Reine Mineralöle	14 (in den seltensten Fällen)
Harzöle	43 bis 48

Die Unterscheidung der Mineralöle nach der Jodzahl usw. wurde bekanntlich vor einigen Jahren ganz allgemein von Prof. Lidoff vorgeschlagen. Ausführlicher wird davon in einem speziellen Kapitel die Rede sein.

Aisinman nimmt an, daß man auch nach dem optischen Drehungsvermögen die Anwesenheit von Harzölen in Mineralölen konstatieren bzw. quantitativ bestimmen kann. Nachdem aber nach den Untersuchungen von Soltzsien (1898) und mir (1904) nachgewiesen ist, daß alle Mineralöle fast ausnahmslos rechtsdrehend sind, worüber später eine sehr ausführliche Betrachtung gegeben werden wird, ist es klar, daß die optische Methode der Harzbestimmung nicht mehr ausreicht. Außerdem fehlt es uns vorläufig an einer genauen Klassifikation der

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 253, 420 (1884).

Harzöle, wie solche bei den Mineralölen bereits da ist, und an einer Gesetzmäßigkeit für die Rotationskonstanten der Harzöle.

Holde [1]) unterscheidet drei Harzölarten, die als Beimengungen der Mineralöle auftreten können, und zwar:

1. Hellgelbe bis bräunlichrote Harze,
2. schwarze Pechstoffe und
3. schwarze Asphaltstoffe.

Im Zusammenhange mit der relativen Menge der letzteren (wie auch der festen Kohlenwasserstoffe) steht nach Holde der Erstarrungspunkt der Mineralöle.

Charitschkoff bezweifelt die Richtigkeit dieser Einteilung der Harzstoffe und der aus ihr gezogenen Schlüsse. In letzter Zeit scheint sich zur Harzbestimmung ein von Maim (Mime) vorgeschlagenes Verfahren einbürgern zu wollen, und zwar vorwiegend in Rußland. Dieses Verfahren besteht nämlich in der Behandlung der Mineralöle mit Schwefelsäure und darauffolgenden Messen der ausgeschiedenen Harzschicht, deren Volumen, nach Abzug des Eigenvolumens der Schwefelsäure, den Harzgehalt des Mineralöles angeben soll [2]). (Dicke Öle werden zweckmäßig mit trockenem Benzin verdünnt.)

Die Maimsche Methode der Harzbestimmung ist als Abänderung seines Raffinierverfahrens mit der Chromsäuremischung zu betrachten, welche bei dicken Mineralölen, wie Masut, Goudron usw. mit Erfolg angewandt wird.

Charitschkoff hat die Maimsche Methode sehr eingehend untersucht, und als nicht ganz exakt, jedoch technisch brauchbar erkannt. (Wjestnik jirowych westschestw, 1905, Nr. 9, S. 135 bis 137.) Ursprünglich wurde die Methode in der Chem. Revue 1905, VII, beschrieben.

Man sieht also, daß man schließlich doch auf das ursprünglich von Holde vorgeschlagene Prinzip kam, welches man aufgeben wollte. Vielleicht würde die Behandlung der Mineralöle mit 98 Proz. Alkohol nach Markownikoff befriedigende Resultate liefern (siehe S. 117.)

Zuletzt sei noch erwähnt, daß Klimont die Bromadditionsmethode zur Harzbestimmung in Mineralölen vorschlug. Die Beschreibung derselben findet man unter anderen bei Aisinman, „Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie", 1897, S. 396.

Was nun die zulässigen Normen für den Harzgehalt der Mineralschmieröle anbetrifft, so haben dieselben folgenden Betrag:

---

[1]) Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel, 1897, S. 32.

[2]) Dieses Verfahren wurde sogar den neuen russischen Accisevorschriften für in- und ausländische Mineralöle vom 24. Februar 1906 zugrunde gelegt. Dieses neue Gesetz trat am 1./14. April 1906 in Kraft, und wird die russische Schmierölindustrie stark beeinflussen. Während das frühere Gesetz sich nur auf Leuchtöle erstreckte, umfassen die neuen Regeln sämtliche durchsichtige Produkte von Petroleumäther bis auf Maschinen- und helles Zylinderöl und solche undurchsichtige Produkte, wie dunkle Zylinderöle.

Nr.	Öle	Zulässige Harzstoffmenge Proz.	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Anmerkung
1.	Solaröl	2 (max.)	0,870	Vorschriften der russischen Eisenbahnverwaltung[1])
2.	Spindelöl	keine	0,900—0,905	
3.	Maschinenöl . . .	5 (max.)	0,900	
4.	Zylinderöl	0,5 (max.)	0,915	

Den Begriffen der Harz- und Asphaltsubstanzen fehlt es vorläufig an einer genauen Definition, während die Methoden der Ermittelung des Harzgehaltes doch nicht als quantitativ exakt betrachtet werden können. So werden auch die häufigen Mißverständnisse bei der Aufnahme der Schmieröle zu erklären sein: die meisten derselben wären auf den zu hohen Gehalt an Asphaltpech usw. zurückzuführen. Da aber die Harzstoffe den Schmierwert herabdrücken, so würde es einem lebhaften Bedürfnisse der Praxis entsprechen, wenn man zu einer einheitlichen Definition und einer einheitlichen Bestimmungsmethode käme.

In der Praxis bestimmt man die Neigung eines Öles zur Verharzung folgendermaßen: eine geringe Ölmenge bringt man zwischen zwei geschliffene Eisen- oder Glasplatten, die man ins Freie legt. Bei schlechten Ölen sind die Platten schon nach kurzer Zeit schwer gegeneinander zu verschieben.

Der Aschengehalt der Erdöle und ihrer Derivate.

Wir haben wohl im vorigen gesehen, wie verhältnismäßig leicht Mineralöle den Sauerstoff der Luft aufnehmen und dadurch eine bedeutende Acidität erwerben, mithin auch die Fähigkeit, Metallflächen zu korrodieren. So bestand auch die erste wissenschaftliche Prüfung des Petroleums von Eichler mit Natronlauge in der Entdeckung aufgelöster Eisensalze, zu deren Beseitigung die Raffinierung mit Natronlösungen damals eben vorgeschlagen wurde.

Das Auflösungsvermögen der Erdölderivate gegenüber den Gasen, Metallen und anderen Körpern soll im nächsten Kapitel besprochen werden.

Hier wollen wir uns nur mit dem Aschengehalt des Erdöles und seiner Derivate befassen, welcher auf diesem Auflösungsvermögen, allerdings unter dem Einflusse von Sauerstoff, Wasser usw., beruht.

Markownikoff hat den Aschengehalt der Bakuschen Rückstände folgendermaßen bestimmt. Die filtrierten[2]) Rückstände wurden ver-

[1]) Harzbestimmung nach der Schwefelsäuremethode.

[2]) Kommt es auf Geschwindigkeit der Arbeit an, so kann man das zu untersuchende Masut im gleichen Volumen Benzin auflösen und dann filtrieren (Vorschrift der russischen Eisenbahnverwaltung).

brannt und der Verbrennungsrückstand gewogen. Als Resultate ergaben sich:

Aschengehalt der Rohnaphtha aus Baku	. . .	0,09 Proz.
„ „ Rückstände „ „	. . .	0,14 „

Die erstere Zahl wurde aus der zweiten durch Multiplikation mit 0,66 erhalten und zwar aus folgendem Grunde: da der Aschengehalt der Rohnaphtha sehr gering ist, so ist es richtiger, die Naphtharückstände auf deren Aschengehalt zu prüfen; nun beträgt aber die mittlere Ausbeute an Residuen 66 Proz.

Nach Victor Ragosin besteht die Erdölasche zum größten Teile aus Eisenoxyd (bis 50 Proz.); in geringeren Mengen sind auch Tonerde, Kupfer, Spuren von Silber und Schwefelsäure vorhanden. Der Eisengehalt kann zum Teil auch von den Wandungen des Destillationskessels herrühren.

Charitschkoff bestimmte den Aschengehalt des Erdöles aus Chidersynde zu 0,01 Proz. und fand in dieser Asche außer den bereits genannten Bestandteilen auch Blei.

Höfer führt in seinem bekannten Werke eine Aschenanalyse von Lidoff an, die sich folgendermaßen gestaltet:

Eisenoxyd	76,71 Proz.
Kalkerde	5,48 „
Unlöslich	16,07 „
Summa	98,26 Proz.

Auch Lidoff führt einen so hohen Aschengehalt auf die Eisengefäße zurück. Den Aschengehalt des Erdöles fand er zu 0,11 Proz.

Die Bestimmung des Aschengehaltes von Petroleum oder Kerosin[1]) (Bakuer Vorschrift)

ist mit besonderer Sorgfalt durchzuführen. Die unverbrennbaren Teile verstopfen bei allmählicher Anhäufung den Docht und rufen ein Schwinden und Abschwächung der Flamme hervor. Die Bakuer Kommission schreibt folgende Methode der Aschenbestimmung im Kerosin vor (§ 22). Ein Liter Kerosin wird bis zu einem Rückstande von 40 bis 50 ccm abdestilliert. Der Rückstand wird in eine Platinschale hineingebracht, welche in eine eiserne Scheibe eingestellt wird; der Destillationskolben wird mit der letzten Fraktion ausgespült, welch

[1]) Mit dem Namen „Kerosin“ oder „Kerosene oil“ wurde von Abraham Gessner 1846 das von ihm aus Pechkohle (Steinkohle) erzeugte Leuchtöl bezeichnet. Nach Chandler soll dieses Wort nur eine Firma oder die Wortmarke einer Naphthagesellschaft bedeutet haben (New York Kerosen Company). Allmählich wurde dieses Wort zu einem Gattungsnamen analog dem Schmieröle „Oleonapht“ von Ragosin.

ere ebenfalls in die Platinschale hineingegossen wird. Die Schale über freiem Feuer erwärmt, und zwar bis alles Kerosin verdampft [1]). Der Rückstand wird durchgeglüht und gewogen. Ein gutes sin soll nie mehr als 10 mmg Asche im Liter enthalten.

Achtes Kapitel.

Lösungsvermögen der Mineralöle.

Diese Eigenschaft wurde besonders genau von Markownikoff iert. In bezug auf Gase und namentlich gasförmige Kohlenserstoffe bewies er, daß dieselben in den Mineralölen desto hter löslich sind, je größer ihr Kohlenstoffgehalt und je hter sie aus dem gasförmigen in den tropfbarflüssigen stand übergehen. So z. B. nahmen 30 ccm „Oleonaphtʺ vom z. Gew. 0,891 bei 17° C eine solche Menge Isobutylen auf, daß das olumen bis auf 35,2 ccm stieg, wobei das spezifische Gewicht betend abnahm, und zwar hatte das Öl nach dem Versuche das spez. w. 0,8658. Ein ähnlicher Versuch wurde mit Kerosin und Isobutylen gestellt.

Je einfacher die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs, desto ringer seine Auflösungsfähigkeit im Erdöle, und es ist auch erklärlich, rum die Erdölgase zum größten Teil aus dem einfachsten Kohlenasserstoff, Methan, bestehen.

Nach Charitschkoff wird eine Lösung von Ammoniak beim chütteln mit Erdöl durch Phenolphtaleïn nicht gefärbt. Nach monatichem Stehen scheiden sich Kristalle von naphthensaurem Ammon aus Charitschkoff, „Zur Frage über das Lösungsvermögen der Mineralöle". Memoiren der Bakuer Sekt. der Kaiserl. russ. techn. Ges. 1893).

Über die gegenseitigen Beziehungen zwischen Wasser und Erdöl wurde schon zur Genüge gesprochen. Man kann nun ganz allgemein vom Erdöle, Masut usw. wie von hygroskopischen Körpern sprechen. Mit den feinsten Wasserkügelchen vereinigen sich Erdöle so leicht, daß ihre Ausscheidung Monate in Anspruch nimmt. Bemerkenswert ist es, wie Markownikoff darauf hinweist, daß dieses Wasser durch metallisches Natrium sich nicht beseitigen läßt, wohl aber durch Chlorcalcium.

Die Eigenschaft der Mineralöle, besonders der niedrig siedenden, Schwefel, Harze, Öle und Fette aufzulösen, ist allbekannt und hat die größte wissenschaftliche und technische Bedeutung, indem ganze Industriezweige darauf beruhen.

Ragosin (Victor) beobachtete, daß die höher siedenden Mineralöle die merkwürdige Eigenschaft besitzen, solch einen schwer löslichen

[1]) Um einer Entzündung der Kerosindämpfe während des Abdampfens vorzubeugen, muß über der Abdampfschale ein kräftiger Zug vorhanden sein.

Körper wie Indigo aufzulösen. Die Erwärmung beschleunigt die Indigolösung und gehören die Mineralöle zu den besten Lösungsmitteln für diese Substanz.

Das Vermögen der Mineralöle, Metalle aufzulösen, wurde im Kapitel über die „Oxydationsfähigkeit" besprochen. Hier soll nur etwas näher auf das Auftreten dieser Eigenschaft während des Destillationsprozesses, also bei erhöhter Temperatur und Gegenwart von Wasserdampf, eingegangen werden. Diese Versuche führte 1884 Victor Ragosin aus, und bestätigten dieselben Schützenberger und Jonin einerseits und Markownikoff andererseits.

Schwefelwasserstoff scheidet sich während der Destillation fortwährend aus, besonders viel in der Mitte der Destillation, wenn das spezifische Gewicht des Destillates etwa 0,910 ist. Das Wasser ist stets von saurer Reaktion. Die Menge der überdestillierenden Säuren ist zu verschiedenen Destillationsperioden verschieden. Die größte Säuremenge erscheint bis zum spezifischen Gewichte der Destillate 0,900. Alsdann ist das Wasser nicht mehr sauer[1]; beim spezifischen Gewicht der Destillate 0,910 tritt wieder schweflige Säure auf. Dieses zweite Säureauftreten fällt mit dem Maximum der Schwefelwasserstoffentwickelung zusammen. Die schweflige Säure tritt sogar in überwiegender Menge auf. Durch die Gegenwirkung von H_2S und SO_2 geht der Schwefelwasserstoff in Thionsäuren und freien Schwefel über, während die rückständige schweflige Säure beim Schütteln des Destillatwassers mit der Luft als Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Besonders groß ist die SO_2-Menge am Anfange und am Ende der Destillation, in der Mitte ist sie dagegen so gering, daß sie von H_2S vollständig zersetzt wird.

Die Destillationswässer aus verschiedenen Destillaten wiesen verschiedene Acidität auf, und zwar wie folgt:

Nr.	Destillatwasser von	Acidität	Aufgelöste Metalle
1.	Solaröl	maximal	Bleifrei. Eisengehalt = 0,0317 g im Liter.
2.	Spindelöl	neutral	Bleifrei und eisenfrei.
3.	Maschinenöl . . .	sauer	
4.	Astralin	..	Bleihaltig (organ. Salz) = 0,1238 im Liter.

Unter den während der Destillation auftretenden organische Säuren beobachtete Victor Ragosin Valeriansäure, Essigsäure un Phenole. Der Essigsäure wird der Bleigehalt der Destillationswässe zugeschrieben. Kwjatkowsky spricht in seinem Werke auch vo Ameisensäure.

[1]) Titrationen wurden nach je 3 Stunden vorgenommen.

Zuletzt sei erwähnt, daß die Erdöle und sämtliche Derivate derselben ziemlich gut löslich sind in Äther, Benzol (selbstverständlich auch im Benzin, der dem Erdöle entstammt) und Schwefelkohlenstoff.

98 Proz. Alkohol löst nach Markownikoff Erdöl bis auf die Harzprodukte, die dabei unlöslich bleiben.

Über das Verhalten von Amylalkohol und seinen Gemischen mit Äthylalkohol gegen Erdöl (Masut) wurde bereits bei der kalten Fraktionierung gesprochen.

Zweite Abteilung.

Spezielle Methoden.

Neuntes Kapitel.

Die photometrische Untersuchung der Leuchtöle. Lichteinheit. Flamme.

Zur photometrischen Prüfung von Kerosin (Petroleum) bedient man sich folgender Vorschrift, die in wesentlichen Zügen von der Petersburger Kommission angenommen wurde.

Fig. 29.

100 mm
90 mm
80 mm

Photometer. Als solches benutzt man am besten das Photometer von Bunsen (Deutschland, zum Teil Österreich und in einigen Abänderungen in England).

Brenner. Man benutzt bei Leuchtkraftmessungen gewöhnlich einen Kumbergschen Flachbrenner (10‴ Linien), in dem die Dochtspalte 23 mm lang und 4 mm breit ist. Um dem Dochte die notwendige Richtung zu geben, wird unter dem Brenner ein viereckiges Blechröhrchen angebracht, welches 6 cm lang ist, und dessen Öffnung die Dimensionen 3 × 0,8 cm besitzt.

Der Lampenbehälter (Reservoir). Der erwähnte Flachbrenner wird an einen Behälter von den in beistehender Zeichnung angegebenen Dimensionen angeschraubt.

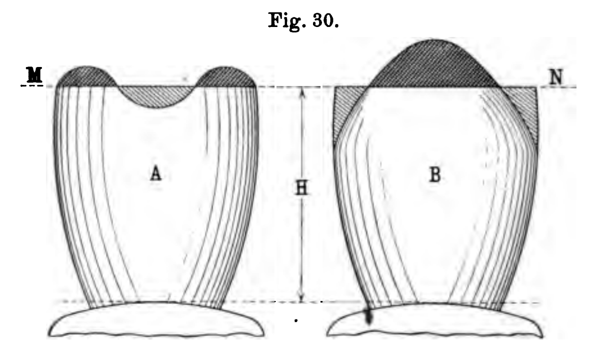
Das zu prüfende Kerosin wird in den Behälter gegossen und zwar zunächst bis zur Marke, welche 80 mm vom obersten Rande entfernt ist. Alsdann gießt man 360 ccm desselben Kerosins zu, mit welchem der Behälter bis zum obersten Ringe gefüllt wird (Fig. 29).

Der Docht. Derselbe soll völlig frei von fremden Beimengungen sein (Stärkemehl usw.); er soll ferner aus guter Baumwolle angefertigt und nicht zu dicht sein. Die Dochtspalte muß vom Dochte wohlerfüllt

sein, ohne jedoch die Bewegung des Dochtes zu erschweren; dieselbe muß frei sein. Ein neuer Docht muß vor dem Gebrauche mit Wasser gewaschen, getrocknet und in warmes, wasserfreies Kerosin getaucht werden. Der Docht ist nur dann durch einen neuen zu ersetzen, wenn er auf die Flamme einen schlechten Einfluß ausübt, oder wenn man ihn zur Prüfung eines bekannt schlechten Kerosins gebraucht hat.

Die Länge des Dochtes ist so zu wählen, daß zu Ende des Brennens der Docht mindestens auf 30 mm seiner Länge im Kerosin befindlich sei.

Fig. 30.



Das Brennen. Der Docht der vorschriftsmäßig zugerichteten Lampe wird so abgeschnitten, daß eine gleichmäßige Flamme resultiert, ohne spitze oder einseitige Vorsprünge.

Unter Flammenhöhe versteht man die Entfernung *H* (Fig. 30) von der Spitze der metallischen Klemme bis zur mittleren Linie der Höhe *MN*. Da die Flamme gewöhnlich eine der Formen *A* oder *B* annimmt, so versteht man unter der mittleren Höhenlinie diejenige, durch welche die Flamme derart idealisch geteilt wird, daß die einfach schraffierten Flammenteile mit den doppeltschraffierten Teilen derselben gleiche Fläche haben. Die Flammenhöhe einer gut zugerichteten Lampe muß am Anfange annähernd 50 mm sein.

Eine Viertelstunde nach dem Zurichten der Lampe wird die erste photometrische Prüfung vorgenommen (man mißt nur die Leuchtkraft der flachen Seite der Flamme). Alsdann wird die Lampe auf einen ruhigen Platz gestellt, auf dem man sie etwa 9 Stunden brennen läßt, d. h. so lange, bis das Kerosin bis zur untersten Marke ausbrennt, die, wie bereits erwähnt, 80 mm vom obersten Ringe des Reservoirs entfernt ist. Jetzt schreitet man zur zweiten photometrischen Messung.

Der Raum für photometrische Messungen. Derselbe muß absolut dunkel sein und seine Wände mit matter schwarzer Farbe gestrichen. Das Zimmer soll nicht zu klein und mit guter Ventilation versehen sein, welche die Verbrennungsprodukte abzieht. Der durch die Ventilationsvorrichtungen hervorgerufene Zug soll die Flamme in keiner Weise beeinflussen.

Leuchtkraft. Als Lichteinheit wird die Flamme einer normalen Spermacetkerze betrachtet bei einer Flammenhöhe von 44,5 mm, oder auch die Flamme eines Lämpchens von Hefner-Alteneck[1]), wobei die Leuchtkraft der letzteren bei einer Flammenhöhe von 40 mm zu 0,879 Spermacetkerzen angenommen wird.

Die Lampe wird derart zugerichtet, daß sie am Anfange eine Leuchtkraft von etwa 10 Normalkerzen entwickelt.

Wie gesagt, repräsentieren obige Zeilen nur eine vorschriftsmäßige Anwendung einer gewissen Lampenkonstruktion auf die photometrische Prüfung speziell von Kerosin. Unter anderen nahm die Gesellschaft Gebr. Nobel diese Vorschrift in ihre Lieferungsbedingungen für Kerosin auf. Welche Brennerkonstruktion aber in bezug auf andere Leuchtöle anzuwenden wäre und ob eben die Kumbergsche als Normalkonstruktion zu betrachten, darüber soll eine der nächsten Normenkommissionen entscheiden. In der deutschen Literatur waren die Daten über ähnliche Fragen nur sehr spärlich. Indessen kam es oft vor, daß ein gut raffiniertes Öl nur deshalb keine Verwendung fand, weil es an einer passenden Brennerkonstruktion fehlte. Zurzeit erschien ein Werk von A. J. Stepanoff, „Grundlagen der Lampentheorie" (Stuttgart 1906), welches als wertvolle Bereicherung der Literatur bezeichnet werden muß. Das Werk ist mit der Nobelprämie seiner Zeit ausgezeichnet und von Herrn Dr. S. Aisinman in Campina ins Deutsche übertragen.

Zehntes Kapitel.

Die Kolorimetrie der Naphthaprodukte.

Allgemeines. Das Farbmaß von Stammer. Dasselbe von Engler vervollständigt. Das Kolorimeter von Wilson-Howe. Das Kolorimeter von Dubosq für Schmieröle. Die Bakuer Farbennormen für Kerosin. Chromkaliumlösungen zur Kontrolle der Normal-Urangläser. Schlußwort.

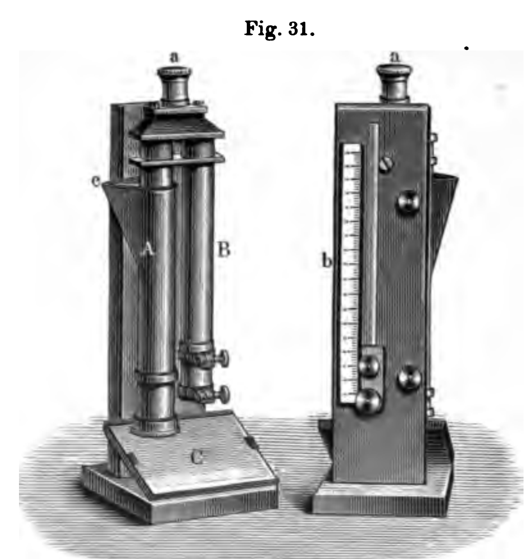
Allgemeines. Je besser ein Kerosin raffiniert wurde, desto heller erscheint dasselbe, und desto mehr nähert es sich der Farblosigkeit, ohne jedoch dieselbe vollständig zu erreichen. Das Gesagte gilt auch von den übrigen farblosen und gefärbten Erdölprodukten. Man kann immer mit gewisser Sicherheit sagen, daß das hellere Öl auch das besser raffinierte ist. Die Rede ist aber immer von raffinierten Fabrikdestillaten und niemals von Laboratoriumsdestillaten.

[1]) Nach Hefner-Alteneck ist die Lichteinheit die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem, 8,3 mm äußerem Durchmesser und 15 mm frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen.

Für Fabrikdestillate (raffinierte) des Bakuer Kerosins beobachtete Alexander Veith (Das Erdöl und seine Verarbeitung, 1892, S. 354), daß sie weniger gefärbt erscheinen als die amerikanischen. Letztere haben stets einen stärkeren Stich ins Gelbgrüne und sind stark fluoreszierend.

Von den Laboratoriumsdestillaten des pennsylvanischen Erdöles (S. 54) kann ich das nicht bestätigen. Nach dem Austritt aus dem Liebigschen Kühler erschienen bei meinen Versuchen alle Erdöldestillate bis etwa 250° C fast farblos, besonders die ersten Fraktionen und ohne Dichroismus. Nur die letzten Fraktionen zeigen einen geringen Stich ins Gelbe und einen geringen Dichroismus. Mit der Zeit und namentlich nach etwa zwei Wochen erscheinen die mittleren Fraktionen dunkel gefärbt und mit deutlichem Dichroismus, so daß die Notwendigkeit einer Raffinierung klar wird. Das Gesagte gilt auch von den Destillaten der Erdöle aus Baku, Anapa und Pennsylvanien. Bemerkenswert ist es ferner, daß die Vakuumdestillate im unraffinierten Zustande ziemlich unverändert bleiben, d. h. nicht dunkel werden. Ich habe das an einigen Destillaten der Naphtha aus Binagady bemerkt.

Fig. 31.



Im allgemeinen beseitigt die Raffination sowohl die dunkelgefärbten Bestandteile der Mineralöle, als auch den Dichroismus derselben, gleich gültig, ob sie im Betriebe oder im Laboratorium dargestellt worden sind. Spindelöl verliert dabei fast allen Dichroismus und wird dem raffinierten Rüböle täuschend ähnlich. Nur der Flammpunkt usw. (S. 31) wird über die Natur des vorliegenden Öles Aufschluß geben.

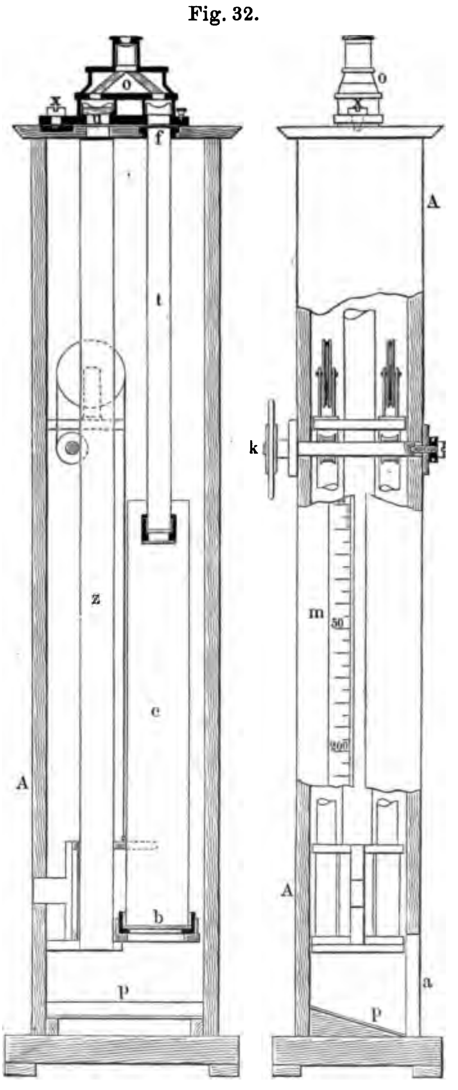
Es sei von vornherein bemerkt, daß die Gelbfärbung nicht immer ein Kennzeichen gerade einer fehlerhaften Raffinierung ist, vielmehr aber immer eines fehlerhaften Betriebes. So z. B. erscheint, aus unerklärten Gründen, ein flüssiges Vaselinöl (spezifisches Gewicht gegen 0,880) gelb, wenn man es nur über 30 bis 40° C erwärmt, und läßt sich diese Färbung durch noch so gute Raffinierung nicht beseitigen. In diesem Falle wird die Brennprobe des fraglichen Öles und zwar im Gemenge mit Pflanzen-

len, zu welchem Zwecke es auch benutzt wird, die richtige Antwort geben: brennt ein solches Öl gut, so war es auch gut raffiniert, und rührt die Gelbfärbung von einer geringen Überhitzung her.

Das Farbmaß von Stammer[1] (Fig. 31). Dasselbe wurde in der Schrift „Praktische Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha" von Kwjatkowsky-Rakusin ausführlich beschrieben. Hier sei nur dasselbe in der Vervollständigung von Carl Engler beschrieben [Dingl. Polyt. Journal **264**, 287 (1887)].

Das Kolorimeter von Stammer und Engler (Fig. 32). Die Beschreibung entnehme ich dem Dinglerschen Polytechn. Journal.

Fig. 32.



In dem hölzernen Gehäuse *A* befindet sich der zur Aufnahme des zu prüfenden Erdöles[2]) dienende Metallzylinder *c*, dessen Boden *b* aus einer mittels Metallfassung dicht festgeschraubten, geschliffenen Glasplatte besteht. Zylinder *c* steht auf einem durch Drehung des Knopfes *k* auf und abwärts beweglichen Aufzuge. Durch die gleiche Drehung wird ein mit dem Aufzuge verbundener Zeiger in Bewegung gesetzt, und dadurch an dem auf dem hölzernen Gehäuse befestigten Maßstabe *m* die Höhe der Verschiebung des Zylinders *c* in Millimetern angezeigt. In dem Deckel des Gehäuses hängt die unten in gleicher Weise wie *c* mit Glas-

[1]) Das Instrument war ursprünglich für Laboratorien der Zuckerfabriken bestimmt.

[2]) Der Ausdruck „Erdöl" scheint nicht ganz am Platze zu sein. Die Rede wäre vielmehr von Kerosin. (Der Verfasser.)

platte abgeschlossene Tauchröhre *t*, auf welcher zur Sicherung i]
Lage oben eine kleine Ringfeder *f* aufgeklemmt wird. Am Bo
des Gehäuses liegt in schräger Stellung der Milchglasspiegel *p*; dı
diesen wird bei geöffneter Tür *a* diffuses Licht in den Apparat
worfen. Das Licht geht einesteils durch das im Zylinder *c* befindli
Öl und die darüber stehende Tauchröhre *t*, andererseits durch (
innen geschwärzte Metallröhre *z*, welche vom Boden des Apparates
zum Okular reicht. Durch dieses Okular werden mit Hilfe geeig
angeordneter Spiegel die durch *c* und die durch *z* gegangenen Li
strahlen auf einem runden Gesichtsfelde vereinigt, so daß man auf
einen Hälfte die ersteren, auf der anderen die letzteren erblickt, und
die beiden Farbentöne miteinander unmittelbar vergleichen kann.

Als Normalfarbe wird, anstatt einer gefärbten Flüssigkeit, (
Uranglasplatte benutzt. Dieselbe ist bei *u* in das Okular eingel
Zum bequemen Wechseln der Tauchröhre ist das Okular *o* um
Achse bei *x* drehbar, und kann also seitlich verschoben werden.

Zur Prüfung von Schmierölen, welche viel dunkler si
ist dem Apparate ein kurzer Zylinder zur Aufnahme des Ö
beigegeben.

Bei Untersuchung eines Erdöles verfährt man folgendermaß
Zylinder *c* wird auf den tiefsten Stand gebracht, herausgenommen,
mit der zu prüfenden Probe bis zur Marke gefüllt, vorsichtig wi(
eingestellt, die Tauchröhre *t* eingesetzt, und das Gehäuse *A* mit /
nahme der Tür *a* verschlossen. Man stellt alsdann den Apparat
auf, daß von einem Fenster möglichst helles Licht einfällt, worauf ı
durch Drehung von *k* den Zylinder *c* so lange nach aufwärts schi
bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Farbentönung zei
Je höher man den Zylinder *c* stellt, desto dünner wird die zwischen
Boden desselben und dem Boden der feststehenden Tauchröhre bef
liche Schicht von Öl, und entsprechend heller auch das Gesichts
Es ist einleuchtend, daß diese Schicht um so dünner wird, je ti
gefärbt das Öl ist, und der Zeiger gibt die Dicke dieser Schicht auf
Skala in Millimetern an.

Farbton und Dicke des Normalglases sind so gewählt, daß
Ablesung der Skala die folgenden Werte für die üblichen Han(
marken[1]) ergibt:

Für	Standard White . . .	50,0 mm
„	Prime White	86,5 „
„	Superfine White . . .	199,5 „
„	Water White	300 bis 320 mm.

Der Apparat ermöglicht rasches Arbeiten und bequemes
Für scharfe Bestimmungen (für gerichtliche Zwec]

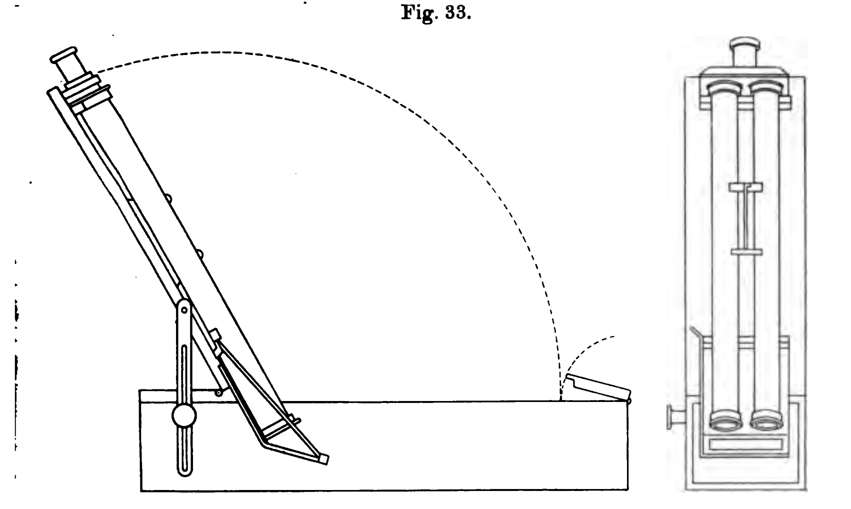
[1]) In dem zitierten Werke von Kwjatkowsky-R
genauere Einteilung der Hand- ben.

mehrere Ablesungen gemacht werden, aus denen man das Mittel nimmt. Obgleich die Färbung des Normalglases den Farbenton gut wiedergibt, so ist doch selbstverständlich, daß für Petroleum verschiedener Herkunft kleine Unterschiede im Farbton gegenüber dem Normalglase sich ergeben, so daß ein absolut genaues Einstellen auf gleiche Färbung der beiden Hälften des Gesichtsfeldes nicht immer zu ermöglichen ist. Der hierdurch bedingte Fehler ist aber auch bei Anwendung eines Normalöles oder einer anderen Normalflüssigkeit ebensowenig zu vermeiden, und bewegt sich zudem nur innerhalb weniger Millimeter.

Da es sich gezeigt hat, daß die Erdöle auf das Metall nicht ohne Einwirkung sind, und daß sie sich dabei, wenn auch kaum merklich, dunkler färben, so empfiehlt es sich, zur Prüfung der feinsten Marken Apparate anzuwenden, bei denen Ölzylinder *c* und Tauchröhre *t* ganz aus Glas angefertigt sind. Mit einem solchen Apparate erhielt Engler immer zufriedenstellende Werte [1]).

Die Apparate von Stammer und Stammer-Engler sind besonders in Deutschland verbreitet.

Fig. 33.



Das Kolorimeter von Wilson in der Konstruktion von Howe.

Dieser Apparat hat wohl die verbreitetste Verwendung, besonders in England und Rußland, und wird Kerosin meistenteils in Marken nach Wilson verkauft. So z. B. soll das Kerosin des Handels einen

---

[1]) Der Apparat ist auch für anderweitige kolorimetrische Messungen r bereits gesehen haben, kommen solche auch in der Öl-)lche Fälle empfiehlt Engler, das zu prüfende Material Lösung) in den Zylinder *c* zu bringen. Das Uranglas ne mit einer passenden Normalflüssigkeit gefüllte Röhre die Röhre *z* einfügt.

Farbenton nicht über $2^1/_2$ M nach dem Apparat von Wilson besitzen. Derselbe ist in Fig. 33 (a. v. S.) abgebildet, und ist seine Handhabung ganz besonders leicht. Seine Beschreibung findet man in dem bereits zitierten Werke von Kwjatkowsky-Rakusin. Die Rohrlänge ist hier 412 mm, und gehört das Instrument eben zu den Chromometern mit konstanter Dicke der Flüssigkeitsschicht, deren Farbe mit einem der vier beigegebenen Urannormalgläser verglichen wird, die den vier Handelsmarken des Kerosins entsprechen (S. 122). Zwischenmarken, d. h. Bruchteile von Marken, die die verschiedensten Farbennuancen bei der Wertschätzung des Handelskerosins angeben, werden in bekannter Weise durch Kombination der Urangläser bestimmt. Die Angaben des Wilsonschen Apparates können auch mit denen des Stammerschen verglichen werden (Kwjatkowsky, S. 111).

Das Kolorimeter von Dubosq für Schmieröle.

Dieses von Jules Dubosq 1854 konstruierte Instrument dient in verschiedenen Industriezweigen für kolorimetrische Zwecke. Auch in der Mineralölanalyse findet er Anwendung, dieselbe ist aber eine relativ geringe. Der Apparat wird in verschiedenen Größen gebaut[1], und für Flüssigkeitssäulen von 20 bis 35 cm. Für Leuchtöle sind besonders die Größen 20 bis 30 cm geeignet. Jedoch findet dieses Kolorimeter mehr für Schmieröluntersuchung Anwendung.

Die Konstruktion des Apparates erinnert an den von Stammer und ist aus der Fig. 34 ersichtlich. M ist ein zweiseitiger Spiegel, dessen eine Seite die Beleuchtung der Flüssigkeitssäulen mit zerstreutem, und dessen andere Seite solche mit reflektiertem Lichte ermöglicht. Zu diesem Zwecke ist der Spiegel um einen beliebigen Winkel drehbar. Die Lage des Spiegels wird so lange geregelt, bis das Auge im Okular ein klares, helles Gesichtsfeld erblickt, dessen beide Hälften genau gleich gefärbt sind.

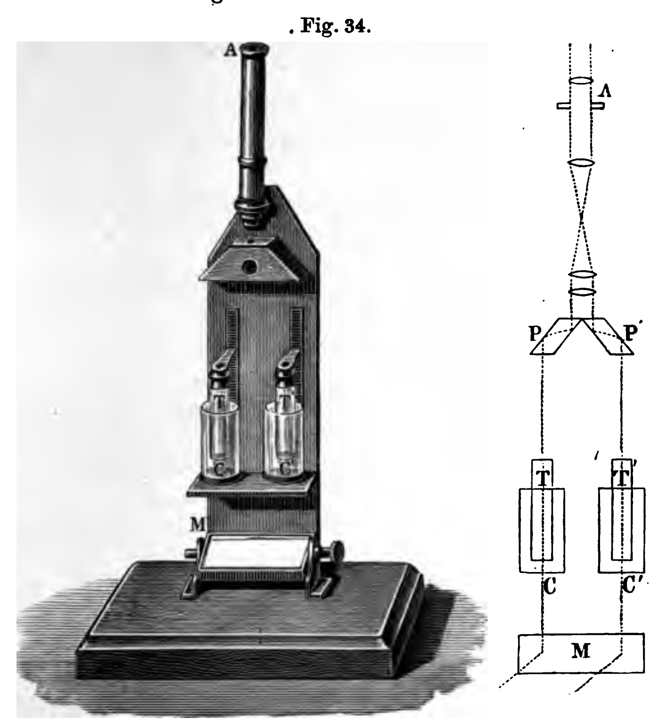
C und C' sind zylindrische Gefäße für die Flüssigkeiten, und sind die Böden der Gefäße mit Glasplatten abgeschlossen. Das eine der beiden Gefäße wird mit der auf den Farbenton zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt, während das andere die Normalflüssigkeit enthält (siehe S. [illegible]).

[illegible] sind zwei Tauchröhren entsprechend den zwei Gefäßen CC'. Diese Tauchröhren sind von beiden Seiten von Glasplatten begrenzt, und kann man jede derselben durch eine passende Vorrichtung, die aus der Zeichnung ersichtlich ist, auf- und abwärts bewegen. Die Höhe dieser Bewegung kann an der [illegible] hinteren Seite des Brettes angebrachten Skala in Millim[illegible] werden. Die Bewegung der Tauchröhren kann [illegible] CC' geschehen, und hat man in

[1] [illegible]

diesem Falle die Höhe der Flüssigkeitssäule = 0. Es ist schließlich klar, daß man die Höhe der Normalflüssigkeitssäule so lange variiert, bis im Okular beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich gefärbt erscheinen; dann ist der Farbenton der Ölprobe gleich dem der Normalflüssigkeit bei der an der Skala abgelesenen Höhe in Millimetern.

Fig. 34.



Der Gang der Strahlen und ihre Vereinigung im Okular ist aus der Zeichnung zu ersehen; ebenso die Anordnung der Linsen und Gläser.

Für die charakteristischen Schmieröle wurden folgende Farbentöne am Kolorimeter von Dubosq beobachtet: (Ges. Schibajeff et Co., Baku).

Nr.	Schmieröle	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Flammpunkt °C	Zündpunkt °C	Farbenton D[1]) mm
1.	Spindelöl . . .	0,8950	162	172	25,0 (Marke 4 M)
2.	Maschinenöl . .	0,9083	192	215	34,0
3.	Zylinderöl . . .	0,9138	210	230	11,5

[1]) D = Dubosq.

Die Bakuer Farbennormen für Kerosin. Auf S. 122 haben wir die vier von der Londoner Börse festgestellten Kerosinmarken angeführt; wir bemerken dabei, daß man durch Kombination der den Marken entsprechenden Gläser auch andere in der Praxis vorkommende Farbennuancen erzielen kann.

Die Bakuer Kommission zur Ausarbeitung von einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie (1903) hat folgende sechs Kerosinmarken vorgeschlagen:

1. Water White (W. W.), farblos, wasserhell; erste Marke.
2. Superfin White (Sn. W.), mit schwachem Stich ins Gelbe; zweite Marke.
3. Prime White (P. W.), etwas intensivere Gelbfärbung; dritte Marke.
4. Standart White (St. W.), die Gelbfärbung ist noch intensiver; vierte Marke.
5. Good Marchandable (G. M.), Farbe von mittelstarkem Teeaufguß; fünfte Marke.
6. Not Good Marchandable, (N. G. M.), Farbe von starkem Teeaufguß; sechste Marke.

Um konstante Farbennuancen zu erzielen, unabhängig von etwaiger Inhomogenität der Farbengläser (Normalgläser), hat die Bakuer Kommission auf Veranlassung der russischen Accisebehörde die Intensität der Färbung mit der Farbe einer Flüssigkeitssäule von konstanter Höhe verglichen, wobei die Färbung der Flüssigkeit durch Zusatz einer bestimmten Menge eines gefärbten Salzes erzeugt wurde. Als Flüssigkeit wurde angesäuertes Wasser benutzt, als gefärbtes Salz Kaliumchromat (K_2CrO_4).

Chromkaliumlösungen zur Kontrolle der Normal-Urangläser. Bei der Benutzung der Chromkaliumlösungen zur Messung des Farbentons von Kerosin in Marken geht man erstens von einer konstanten Höhe der Flüssigkeitssäule: 404,6 mm, aus, und zweitens von der Marke Superfin White als Grundmarke. Die Farbe des Normalglases Sn. W. entspricht genau der Farbe einer Lösung von 0,000 95 Proz. K_2CrO_4, welche mit 5 proz. Schwefelsäure angesäuert ist, und zwar bei der erwähnten Höhe der Flüssigkeitssäule = 404,6 mm.

Für die anderen Farbenmarken des Kerosins zwischen Water White und Good Marchandable ergeben sich folgende Mengen der der Marke entsprechenden Chromkaliummengen bzw. folgende Flüssigkeitshöhen der Chromkaliumlösung von der Konzentration 0,000 95 Proz. K_2CrO_4. (Tabelle I, siehe folgende Seite.)

In der kleinen Schrift von Buchmann, Vorsitzendem der Bakuer Kommission, findet man zwei ausführliche Tabellen mit den entsprechenden Zahlenangaben für Markenintervalle von 0,1 M. Da aber diese Angaben in der Praxis wohl sehr selten in Anwendung kommen und auch ein geringes wissenschaftliches Interesse bieten, so führe ich

die vollständigen Tabellen nicht an, und begnüge mich mit den Auszügen aus den Bakuer Tabellen (Tabellen I und II).

Tabelle I.

Name der Farbenmarken	Menge von K_2CrO_4, entsprechend den Farbenmarken Proz.	Flüssigkeitshöhen gleicher Farbe einer Lösung von 0,000 95 Proz. K_2CrO_4 mm	Anmerkungen
W. W. 1.0	0,000 401	957,9	Die Bakuer Kommission hat eine Tabelle aufgestellt, in der die Farbennuancen in Intervallen von je 0,1 M. angegeben sind, und entsprechende Angaben in den anderen zwei Rubriken vorhanden sind.
Sn. W. 1,5	0,000 676	568,4	
„ „ **2,0**	**0,000 950**	**404,6**	
P. W. 2,25	0,001 847	208,5	
„ „ 2,5	0,002 737	140.4	
„ „ 2,75	0,003 633	105,8	
„ „ 3,0	0,004 527	84,9	
St. W. 3,5	0,006 417	59,9	
„ „ 4,0	0,008 319	46,2	
G. M. 5,0	0,017 659	20,6	

Geht man von der Marke Water White als Grundmarke aus, so erhält man:

Tabelle II.

Name der Farbenmarken	Menge von K_2CrO_4, entsprechend den Farbenmarken Proz.	Flüssigkeitshöhen gleicher Farbe einer Lösung von 0,000 95 Proz. K_2CrO_4 mm	Anmerkungen
W. W. 1,0	**0,000 401**	**404,6**	Auch hier hat die Bakuer Kommission Werte für Markenintervalle 0,1 M. angegeben.
Sn. W. 2,0	0,000 950	170,9	
„ „ 1,5	0,000 676	240,3	

Schlußwort. Wir haben gesehen, wie sehr man sich bemüht, den Farbenton eines Öles, und ganz besonders eines Leuchtöles zu bestimmen. Indessen haben aber all diese Methoden nur eine relativ geringe wissenschaftliche Begründung, wenigstens für die Chemie der Mineralöle. Bei der Besprechung des Verhaltens der Öle gegen das polarisierte Licht werden wir uns davon überzeugen. Bei den Vaselinölen wurde bereits erwähnt, daß die Brennprobe die sicherste ist. Beim Kerosin wird wohl ebenfalls die Probe des Farbentones nicht ausreichen, da eine solche dunkle Marke, wie Good Marchandable, noch zulässig ist (!). Bedenkt man aber, daß die meisten Mineralöle im Gegensatz zu den Pflanzenölen[1]) unter dem Einflusse des

[1]) Zum Teil auch zu den animalischen Fetten.

Sonnenlichtes nicht nur nicht ausbleichen, sondern auch etwas dunkler werden[1]), und daß dabei Ausscheidung jeglicher mineralischer Bestandteile gleichzeitig stattfindet, wodurch doch die Eigenschaften des Kerosins usw. entschieden besser ausfallen, so wird man doch zugeben müssen, daß die Ergebnisse der Kontrolle des Farbentones mindestens illusorisch sind, und daß diese Kontrolle nur für frisch bereitete Öle teilweise maßgebend ist.

In jüngster Zeit fand Charitschkoff, daß es außer dem ungenügenden Raffinierungsgrade und der unter dem Einflusse der Zeit eintretenden Dunkelfärbung, noch einen Faktor gibt, der höhere Farbennuancen auch in gut raffinierten Mineralölen hervorzurufen vermag. Es ist das die Verunreinigung der zur Raffination verwandten Schwefelsäure durch salpetrige Säure, und in geringerem Maße auch durch Salpetersäure. Die Empfindlichkeit der H_2SO_4 gegen die genannten Beimengungen erhellt aus folgendem:

1. Salpetersäure ruft selbst bei einer Beimengung von 0,05 bis 0,07 Proz. eine unbedeutende Gelbfärbung des Kerosins hervor.
2. Salpetrige Säure ruft schon bei einer Beimengung von 0,01 Proz. eine bedeutende Gelbfärbung des Kerosins hervor.

So entstand z. B. aus einem wasserhellen Destillat „Meteor" (0,796) bei Raffinierung mit 1 Proz. H_2SO_4, enthaltend 0,02 Proz. N_2O_3, ein Kerosin von einer Farbenmarke 2,4 bis 2,5 M. (Wjestnik jirowych westschestw, 1905, Nr. 8, S. 119 bis 120.)

Elftes Kapitel.

Die Untersuchung der Schmieröle.

Allgemeines. Das Gesetz von Poisseuille. Die Viskosität der Schmieröle. Das Viskosimeter von Engler. Dasselbe von A. Ragosin modifiziert. Das Viskosimeter von Redwood. Der Zähigkeitsmesser von Lamansky, vervollständigt von Gebrüder Nobel. Der Koeffizient der inneren Reibung nach Prof. Petroff. Der Schmierfähigkeitskoeffizient nach Kryloff. Die Ermittelung der Reibungskonstanten mit dem Ölprüfapparat nach dem Prinzip von Dettmar. Die Bestimmung der Viskosität kleiner Ölmengen nach Ostwald-Charitschkoff.

Allgemeines. Wir haben wohl früher gesehen, daß das spezifische Gewicht neben dem Flammpunkte noch kein sicheres Kriterium über die Tauglichkeit eines Schmieröles gibt. Abgesehen davon, daß man sich vor allen Dingen von der Reinheit des Öles durch die Prüfung der Acidität, des Farbentones, des Harzgehaltes usw. überzeugen muß, hat die Erfahrung gelehrt, daß noch andere Prüfungsmethoden zur Be-

[1]) Da hierbei noch unaufgeklärte Vorgänge vor sich gehen, so habe ich seit einiger Zeit eine diesbezügliche Untersuchung vorgenommen, deren Ergebnisse ich nach Anhäufung meßbarer Vergleichsresultate mitteilen werde.

urteilung des Wertes eines Öles für die verschiedensten Schmierzwecke notwendig sind. Diese Methoden sind auf die Bestimmung folgender Eigenschaften der Schmieröle gerichtet: der Viskosität oder Zähflüssigkeit, des Koeffizienten der inneren Reibung und des Schmierfähigkeitskoeffizienten. Bevor wir aber auf die Beschreibung dieser Methoden eingehen, wollen wir nun eben einige Worte über diese Schmierzwecke sagen, da, wie wir sehen werden, die Schmieröle für jeden Zweck verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, und lassen sich diese Eigenschaften entweder durch geeignete Richtung der Destillation, oder durch geeignete Kombination von Mineralölen mit Ölen des Tier- und Pflanzenreiches erzielen.

So zum Beispiel erzielt die Vacuum Oil Company in Rochester sehr günstige Eigenschaften der Schmieröle aus amerikanischen Erdölen, Eigenschaften, die in Baku nicht zu erreichen waren [1]), trotzdem die Schmierölindustrie dort auf einer Stufe höchster Vollständigkeit steht.

Die breiteste Verwendung finden die Schmieröle zur Schmierung von:

1. kalt gehenden Maschinenteilen, d. h. nicht unter Dampf, z. B.: Transmissionen, Wagenachsen, Gleitvorrichtungen [2]), und
2. von Dampfzylindern der Dampfmaschinen, Lokomotiven, Dampfpumpen usw.

Das wäre nach Holde unter Schmierung im engeren Sinne des Wortes zu verstehen. Nun verwendet man aber nicht unbeträchtliche Ölmengen auch zu anderen Schmierzwecken, z. B.:

1. zum Schutze metallischer Gegenstände gegen Rost (Gewehrschmierung usw.) und
2. zur Schmierung und gleichzeitigen Kühlung [3]) der arbeitenden Teile von Bohr-, Fräs- und Metallschneidemaschinen, Drehbänken usw.

Nach den Untersuchungen von Kryloff eignen sich für letztere Zwecke ganz besonders Mineralöle (Oleonaphthe), indem ihre Konsistenz und Entflammungspunkt dem genannten Zwecke entsprechen. Versuche haben gezeigt, daß ein Schmieröl nur dann eine kühlende Wirkung auf ein Instrument ausübt, wenn sein Flammpunkt nicht unter 140° C liegt. Dieser Forderung entsprechen sehr gut

---

[1]) Besonders gilt das Gesagte von den Zylinderölen.

[2]) In all diesen Fällen kann eine Erwärmung eben nur bei fehlerhafter Schmierung eintreten.

[3]) Kryloff erzielt gute Kühlung durch die sogenannte „Lauge", die folgendermaßen bereitet wird:

Wasser	1500,00	Teile
Vaselinseife	16,75	„
Hanföl	22,00	„

Die Emulgierung geschieht mittels Dampf; durch Wasserzusatz erhält man daraus 3000 Tle. „Lauge".

künstliche Baumölmischungen [1]), deren Flammpunkt nahezu 140° beträgt. Öle mit geringerem Flammpunkte verdampfen zu rasch. Mit dem passenden Entflammungspunkte muß aber auch ein gewisses spezifisches Gewicht zusammenfallen, und zwar je höher, desto besser; desto leichter werden die bei der Arbeit entstehenden Metallspäne fortgeschafft. Diese guten Eigenschaften vereinigt in sich ganz besonders das Hanföl (S. 31). Leinöl ist nicht so gut und bezahlen sich die Überkosten des Hanföles reichlich durch die Schonung des Instrumentes.

Schmieröle, die als Rostschutzmittel dienen sollen, müssen folgende Eigenschaften besitzen: 1. eine hohe Viskosität, damit sie nicht rasch abfließen; 2. neutrale Reaktion, und 3. Unveränderlichkeit.

Nach dieser kleinen Abweichung wollen wir nun auf die zwei Hauptzwecke der Schmierölverwendung zurückkommen, d. h. auf die Schmierung kalt gehender Maschinenteile und auf die Dampfmaschinenschmierung.

Im allgemeinen soll ein Schmiermittel bei nicht allzu hohem Preis [2]) den Zweck verfolgen, die aneinandergleitenden Metallflächen von Maschinen und Fahrzeugen, die rotierenden Teile derselben vor der direkten Berührung, mithin auch der Reibung und der dadurch bedingten Abnutzung zu schützen. Es muß mit einem Worte die schädliche Reibung von Metall auf Metall durch die weniger schädliche von Metall auf Öl ersetzt werden.

Es muß also ein Schmieröl der zu schmierenden Fläche in genügender, aber nicht überflüssiger Menge zugeführt werden; es muß ferner auf die Fläche kühlend wirken, um die schädliche Reibungswärme zu beseitigen, und die Schmierung nur während des Ganges der Maschine, und nicht während ihres Stillstandes ausüben, was durch geeignete Schmiervorrichtungen, „Öler“, erzielt wird. Bei Dampfzylinderschmierung darf ein Öl keine Dämpfe entwickeln unter der Temperatur des gespannten oder sogar überhitzten Dampfes, der den Kolben des Zylinders in Bewegung setzt. Man hat also im ersten Falle Zylinderöle mit einem Flammpunkte nicht unter 200° C, im zweiten Falle nicht unter 320° C zu wählen, denn bei der Verdampfung des Öles hört die Schmierung auf, und es können schädliche Reibungen entstehen, namentlich der Kolbenringe an der Spiegelebene des Dampfzylinders.

Bei Maschinen, die an freier Luft arbeiten, bei Eisenbahnwagen usw. müssen die Schmieröle den Jahreszeiten angepaßt sein, also im Winter

---

[1]) Rezept einer universalen Ölmischung im Anhang. Im allgemeinen gilt, nach Kryloff, als Regel für Lagerschmierung und für Drehbänke usw. nur Baumölmischungen mit höchstens 60 Proz. Mineralölgehalt anzuwenden.

[2]) Mit Rücksicht auf Billigkeit der Schmierkosten, durch geringen Fettverbrauch in der Zeiteinheit verursacht, wendet man bei kaltgehenden Maschinenteilen auch feste Fette an, obgleich sie, was Reibungskonstante anbetrifft, ungünstig sind.

nicht einfrieren. Es müssen die Zusätze von Pflanzenöl mit dem Erstarrungspunkte über — 20° C ausgeschlossen bleiben; die Öle müssen möglichst paraffinfrei sein. Die Eisenbahnverwaltungen kaufen daher spezielle Sommer- und Winterschmiermittel [1]).

Auch der Druck pro Flächeneinheit der zu schmierenden Fläche und die Geschwindigkeit der reibenden Teile ist, wie Petroff gezeigt hatte [2]), für das zu wählende Schmiermittel maßgebend; daher wendet man die sogenannten Spindelöle bei geringem Druck und großer Geschwindigkeit an, weil diese Öle geringe innere Reibung und geringe Zähflüssigkeit besitzen. Analog wird jedesmal ein Öl gewählt, je nach der Art der Arbeit der Maschine, d. h. je nach der Temperatur, dem Druck auf die zu schmierende Fläche, der Geschwindigkeit der reibenden Teile, und bei den Dampfzylindern je nachdem, ob man mit gespanntem oder überhitztem Dampf arbeitet.

Letzterer hat die Schmierölfabriken zu den größten technisch-wissenschaftlichen Anstrengungen veranlaßt, namentlich zwecks Darstellung dickflüssigerer Öle von hohem Entflammungspunkte, ohne dabei das Öl zu verkohlen und seinen Preis nicht zu hoch zu steigern. Dieser Industriezweig ist noch jung, und kann man hoffen, daß seine weitere Entwickelung die Konstruktion der Dampfmaschinen für überhitzten Dampf befördern wird.

Im näheren soll nun angegeben werden, wie man die Eigenschaften der Schmieröle prüft, und wie man sie kombiniert, um Öle zu erhalten, die für die schwierigsten Schmieraufgaben, also auch für die Zylinderschmierung brauchbar sind.

Das Gesetz von Poisseuille.

Die Schmieröle als Mittel zur möglichsten Verminderung der schädlichen Reibung durch etwaige Berührung der Metallflächen von Maschinenteilen entsprechen selbstverständlich desto mehr ihrem Zwecke, je geringer ihre eigene innere Reibung ist. Letztere macht sich besonders bei schnell laufenden, ohne Druck arbeitenden Maschinen, wie z. B. bei Zentrifugen, Spindeln der Spinnereimaschinen usw. geltend. Würde man eine Zentrifuge mit einem dickflüssigen Öle schmieren, so würde sich ein vermehrter Reibungswiderstand der geschmierten Flächen bemerkbar machen, der unnützen Kraftverbrauch, mithin auch Brennstoffverbrauch zur Folge hat. Die innere Reibung ermittelte Poisseuille mittels Ausfluß aus Kapillarröhren und stellte dabei folgende Gesetzmäßigkeit fest.

Bedeutet: r Radius des Ausflußröhrchens, l Länge des Ausflußröhrchens, p Druckunterschied am Anfang und Ende des Kapillarröhr-

[1]) Näheres hierüber findet man bei Holde.

[2]) Darauf werden wir noch später zurückkommen.

chens, v die ausgeflossene Ölmenge und t die Zeit, so ist der Koeffizi der inneren Reibung

$$\mu = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p}{8 \cdot v \cdot l} \cdot t.$$

Diese Formel gilt nur für Kapillarröhren, d. h. so lange als Verhältnis $\frac{l}{2r}$ einen gewissen Grenzwert erreicht. Petroff[1]) u Hagenbach[2]) haben die Formel von Poisseuille sehr genau studi und fanden folgende Werte für $\frac{l}{2r} = P$ für Röhrchen verschiede Durchmesser:

Durchmesser mm	$P = \frac{l}{2r}$	Durchmesser mm	$P = \frac{l}{2r}$
0,03	70	0,11	170
0,04	80	0,14	180
0,09	120	0,65	360

Die praktische Durchführung der exakten Versuche zur Ermit lung des inneren Reibungskoeffizienten fällt in Wirklichkeit, wie sehen werden, sehr schwierig[3]). Man begnügt sich deshalb in Praxis mit Methoden und Apparaten, die brauchbare relative sultate liefern, nicht viel Zeit in Anspruch nehmen, und bei Einhalt gewisser Vorschriften in den Händen verschiedener Beobachter üb einstimmende Werte geben.

Als solche Methode gilt fast allgemein die Viskositätsbesti mung und als Apparate dazu die Viskosimeter.

Die Viskosität der Schmieröle.

Dieselbe wird durch die Zeit gemessen, die ein gewisses Ölvolun braucht, um aus einer Öffnung von bestimmtem Durchmesser bei ei bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck auszuflie Diese Bestimmung geschieht mittels der sogenannten Viskosime oder Zähigkeitsmesser.

Als Normaltemperatur wird gewöhnlich die von 20° C angenomm der Atmosphärendruck als Normaldruck, wobei man schlechtweg d jeweiligen Flüssigkeitsdruck selbst außer acht läßt. Gewöh lich vergleicht man die Ausflußdauer oder Viskosität eines Ö mit der des gleichen Wasservolumens unter genau denselben Bed gungen der Temperatur und des Druckes.

[1]) Neue Theorie der Reibung (Leipzig 1887, Leop

[2]) Poggendorfs Annal. 1860, S. 365.

[3]) In der physikalischen Chemie gibt es jed hältnismäßig einfach sind, und seit einigen Jahren öles Anwendung finden (s. u.).

Bedeutet z. B.: V_{20^0} die Auslaufdauer eines Ölvolumens bei 20° C, W_{20^0} die Auslaufdauer des gleichen Wasservolumens bei 20° C und V en gesuchten Viskositätsgrad des Öles, so ist $V = \frac{V_{20^0 C}}{W_{20^0 C}}$.

Aus praktischen Gründen wurde der Begriff der spezifischen 'iskosität in die Ölchemie eingeführt. Dieselbe bedeutet das Verältnis der Auslaufdauer eines bestimmten Ölvolumens bei 50° C zur .usflußdauer des gleichen Wasservolumens bei 20° C. Man bezeichnet ie spezifische Viskosität mit V_{sp}.

Man hat also nach obigem $V_{sp} = \frac{V_{50^0 C}}{W_{20^0 C}}$.

Beispiel: Ausflußdauer von 200 ccm Wasser im Englerschen 'iskosimeter = 53½ Sek. (W_{20^0}); V_{50^0} = 5 Min. 36 Sek.; mithin ist:

$$V_{sp} = \frac{336}{53,5} = 6,28.$$

Die Bestimmung der spezifischen Viskosität hat sich als besonders zweckmäßig bei dickflüssigen Ölen erwiesen, wie bei Zylinderölen usw. Ferner geht man dabei auch von dem Standpunkte aus, daß gerade die Öle von höchster Viskosität und höchstem Flammpunkte bei unter Dampf arbeitenden Maschinenteilen Anwendung finden, also nie bei Zimmertemperatur. Die Bestimmung steht also den Bedingungen des Betriebes etwas näher. Aus diesen Rücksichten bestimmt man die Viskositätskonstanten eines Öles auch bei 80° C und 100° C, und gibt für jedes Schmieröl zwei bis drei Konstanten bei verschiedenen Temperaturen an. So ist z. B. die spezifische Viskosität eines guten Maschinenöles bei 50° C = 6,32 bis 6,37, bei 80° C = 2,30, auf Wasser von 20° C bezogen, d. h. die Ausflußdauer des Wassers = 1 gesetzt. Daß die Versuchsdauer bei 50° C geringer ist als bei 20° C, daß man also auch Zeit erspart, versteht sich von selbst.

Zur Ermittelung der Viskosität gibt es eine große Menge von Apparaten, die zum großen Teile im bekannten Werke von Alexander Veith und auch in anderen Werken beschrieben sind. Hier seien nur folgende Apparate erwähnt: von Engler, Engler-Ragosin, Redwood, Lamansky-Nobel und Lepenau.

Letzterer Apparat (D. R.-P. Nr. 23662) auch Leptometer von Lepenau genannt, findet verhältnismäßig selten Anwendung. Unter anderem besitzt er den unzweifelhaften Übelstand, daß die Ausflußröhrchen sich außerhalb des Wasserbades befinden, und daß sie gebogen sind, weshalb nan nicht sicher sein kann, daß der innere Röhrendurchmesser auf der ganzen Länge des Röhrchens derselbe ist. Von dem Lepenauschen Apparate würde deshalb eine Hindeutung auf denselben genügen [1]).

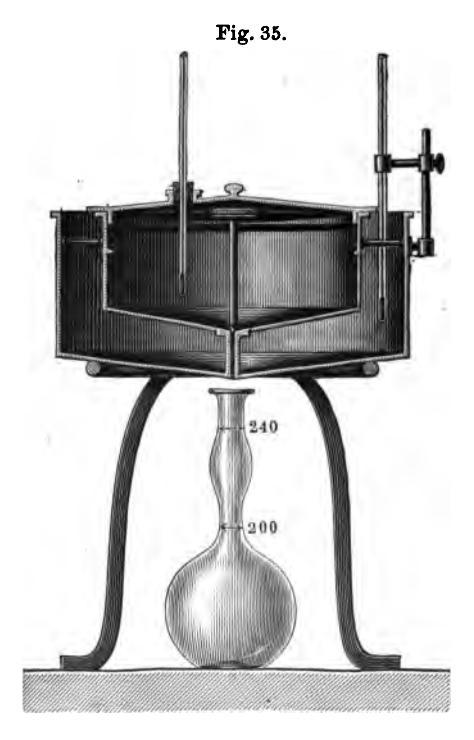
[1]) Auf der Gewehrfabrik in Tula findet der Apparat Anwendung. Kryloff stellt jedoch die Resultate des Englerschen Verfahrens den Lepenauschen gleich.

Von den übrigen erwähnten Apparaten, von denen jeder später beschrieben werden wird, sei nur so viel gesagt, daß sich der von Engler der weitesten Verbreitung in Rußland und Westeuropa erfreut. Ein geeichtes Viskosimeter von Engler arbeitet in hohem Grade exakt, und berührt dasselbe bei auffallender Einfachheit der Konstruktion gewissermaßen auch die verschiedenen Momente der Poisseuilleschen Regel. Von einer Durchführung derselben kann aber, wie Aisinman es richtig meint, bei keinem Viskosimeter die Rede sein, obgleich allen Viskosimetern diese Regel zugrunde liegt.

Das Viskosimeter von Engler.

Die Einrichtung des Apparates ist aus der Fig. 35 zur Genüge ersichtlich. Er besteht aus einem Gefäß mit konisch verlaufendem Boden, welches zur Aufnahme des zu prüfenden Öles dient und mit Deckel versehen ist; ferner aus einem zweiten ähnlich konstruierten, oben offenen Gefäß, in welches das Ölgefäß eingestellt wird, und welches als Wasserbad zur Erwärmung des Öles dient. Bei Viskositätsbestimmungen über 80° C wendet man zur Erwärmung nicht warmes Wasser, sondern warmes Öl an, und zwar ein Öl von hohem Flammpunkte, am besten ein säurefreies Mineralöl. Der konische Boden des das Versuchsöl aufnehmenden Gefäßes läuft in ein Ausflußröhrchen aus, welches 20 mm Länge und möglichst genau 3 mm im inneren Durchmesser hat. Dieses Röhrchen soll für genaue Normalbestimmungen aus Platin hergestellt sein, für gewöhnliche Arbeiten aber aus Messing. Der unten schwach konisch zugespitzte Ventilstift dient zum Öffnen und Schließen des Ausflußröhrchens. Beide Gefäße sind aus Messingblech. Jedes Gefäß ist mit einem Thermometer versehen, welches die Temperatur des Versuchsöles, bzw. der das äußere Gefäß füllenden Flüssigkeit angibt. Das innere Gefäß ist in dem äußeren durch drei seitliche Stege befestigt, auch dient das Ausflußröhrchen als vierter Stützpunkt.

Fig. 35.



Vier Niveaumarken (es genügen auch drei) im inneren Behälter nd in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht, um inesteils zum Abmessen der Ölprobe, anderenteils zur Beurteilung der treng horizontalen Aufstellung des Apparates zu dienen. Bis zu den Niveaumarken (drei kleine Spitzen) muß das Ölgefäß genau 240 ccm fassen. Der ganze Apparat wird von einem Dreifuß getragen, unter dem während des Versuches der Meßkolben mit zwei Marken am Halse zu 200 und 240 ccm genau unter die Mitte des Ausflußröhrchens gestellt wird. Zur Verkleinerung der Länge des Kolbenhalses ist derselbe zwischen den beiden Marken ausgebaucht.

Der Arbeit mit dem Apparate muß die Prüfung auf seine Richtigkeit vorausgeschickt werden (**Eichung des Apparates**). Zu diesem Zwecke wird die Zeit in Sekunden bestimmt, welche 200 ccm Wasser von 20° C brauchen, um aus dem bis zu den Niveaumarken gefüllten inneren Gefäße auszufließen. Zu diesem Behufe wird das innere Gefäß zuerst mit Äther, alsdann mit Alkohol, und zuletzt mit Wasser ausgespült; das Ausflußröhrchen wird sorgfältig gereinigt und mit einem Pfropfen aus Fließpapier getrocknet. Darauf werden in dem Meßkolben genau 240 ccm Wasser abgemessen, und in das innere Gefäß gegossen, welches dadurch genau bis zu den Niveauspitzen gefüllt sein muß. Die Temperatur des Wassers muß genau 20° C sein. Der entleerte Meßkolben 1) wird nun, ohne ihn zu trocknen, zentrisch unter das Ausflußröhrchen gestellt, der Ventilstift herausgezogen, und genau die Zeit in Sekunden gemessen, welche notwendig ist, um den Meßkolben genau bis zur unteren Füllmarke, 200 ccm, zu füllen. Vor Ablaufenlassen des Wassers in den Meßkolben, d. h. vor Öffnen des Ventils, muß beobachtet werden, daß das Wasser im inneren Gefäße in vollkommener Ruhe befindlich sein soll. Bei richtiger Justierung des Apparates, d. h. bei richtig dimensionierten Apparaten, beträgt die Auslaufzeit zwischen 51 und 53 Sekunden. Die richtige Zahl erhält man, wenn man das arithmetische Mittel aus mindestens drei Messungen nimmt, die untereinander höchstens um $^1/_2$ Sekunde differieren. Diese Zahl wird = 1 gesetzt. Die Temperatur des Versuchsraumes soll im Interesse der Genauigkeit nahezu 20° C betragen.

Bei der **Prüfung der Öle** selbst muß vor allen Dingen der Apparat aufs sorgfältigste getrocknet werden. Dieses geschieht am leichtesten durch Ausspülen mit absolutem Äther und alsdann mit Alkohol. Die letzten Spuren der Alkoholätherdämpfe werden sehr leicht durch trockene Luft beseitigt, welch letztere durch ein Chlorcalciumröhrchen mit dem Munde durchgeblasen werden kann (das ist bekanntlich die übliche Laboratoriumsmethode zur raschen Trocknung von Gefäßen). Zuletzt wird das innere Gefäß mit dem Versuchsöle aus-

1) Um aus dem Kolben die letzten Reste seines Wasserinhaltes zu entfernen, ist es genügend, ihn etwa eine Minute auslaufen zu lassen.

gespült. Jetzt wird nun das Öl bis zu den Niveaumarken eingefüllt, etwa 3 Minuten durch Drehung des Deckels umgerührt, um es auf 20° C zu bringen und zu erhalten, und schließlich die Ausflußzeit von 200 ccm Öl in genau derselben Weise gemessen, wie bereits bei der Eichung mit Wasser beschrieben. Dividiert man die gewonnene Zahl (die mittlere aus einigen Messungen) durch 52, so erhält man die gesuchte spezifische Viskosität eines Öles. Wird die spezifische Viskosität etwa bei 50° C bestimmt, so wird das Öl mittels der Drehung des Deckels mit dem denselben durchbrechenden Thermometer umgerührt, bis die Temperaturen des Öles und des Wassers gleich werden; mit dem Umrühren hört man erst dann auf, wenn eben diese Temperatur nur um 0,1° C oder 0,2° C höher als 50° C ist.

Es sei zum Schluß bemerkt, daß trübe Öle vor dem Versuche filtriert werden müssen, feuchte Öle eventuell mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann filtriert werden.

Das Viskosimeter von Engler-Ragosin [1]).

A. V. Ragosin, Chemiker der Naphthadestillatur in Palembang auf Sumatra, machte die Beobachtung, daß das Viskosimeter von Engler für Arbeiten bei höheren Temperaturen, namentlich bei 50° C, nicht ganz zutreffend ist. Man stößt auf Schwierigkeiten sowohl das Öl, als das dasselbe umgebende Wasser auf die gleiche Temperatur von 50° C zu bringen. Wird nämlich eine konstante Temperatur des Wassers von 50° C erreicht, so kommt es vor, daß die Temperatur des Öles ein Paar Grade niedriger ausfällt, also von selbst sinkt; erwärmt man dagegen das Wasser ein Paar Grade über 50° C (etwa 51,5° bis 52° C), damit dasselbe während des Versuches nicht unter 50° C sinke, so muß das durch unbequemes Nachgießen von warmem Wasser geschehen. Man sieht also, daß man im ersten Falle eine etwas höhere Viskosität erzielen kann als im zweiten. Infolge des Gesagten war A. V. Ragosin bemüht, den Apparat derart zu modifizieren, daß sowohl das Öl als das Wasser des äußeren Gefäßes die konstante Temperatur von 50° C haben. Die Temperatur des Öles kann nur dann konstant bleiben, wenn sie von der Temperatur der Außenluft nicht beeinflußt wird. Da nun dieser Einfluß nur durch den mit der Luft in Berührung kommenden oberen Deckel bewirkt wird, so war es notwendig, denselben mit einem schlechten Wärmeleiter *c* zu umkleiden, wodurch die Abkühlung des Öles tatsächlich auf ein Minimum reduziert wurde [2]).

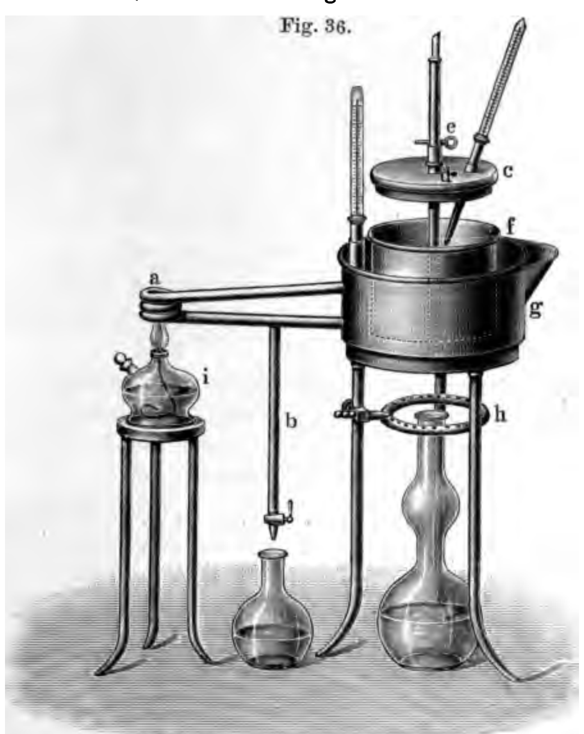
---

[1]) Chem.-Ztg. 1901, Nr. 59. Der Apparat (D. R. G. M.) wird von der Fabrik Dr. Robert Müncke in Berlin angefertigt. Der Apparat wird von der Bakuer Kommission empfohlen.

[2]) A. V. Ragosin fand es gut, in den Deckel eine 1 mm breite Öffnung *d* bohren zu lassen, um stets sicher zu bleiben, daß inwendig Luft zutreten kann. Mir ist der Zweck dieser Einrichtung nicht begreiflich. Die Isolierschicht besteht gewöhnlich aus einer 1/4 Zoll dicken Filzschicht über dem Deckel.

Die konstante Temperatur des Wassers wird im Apparate durch die kleine Kupferschlange *a* erreicht, die durch das Spirituslämpchen *i* erwärmt wird. Der Ablaßhahn *b* ermöglicht das Abzapfen eines Teiles vom warmen Wasser, um ihn notwendigenfalls durch kälteres zu ersetzen.

Fig. 36.



Zuletzt sei erwähnt, daß der Metalldraht *e* bestimmt ist, den Ventilstift während des Ölauslaufs aufhängen zu können. Darin besteht die Abänderung des Englerschen Viskosimeters, welches im übrigen seinen ursprünglichen Typus behält.

Baisdrenko hat in Baku Parallelversuche mit beiden Viskosimetern angestellt und kam zu folgenden Resultaten:

Nr.	Name der Öle	Fabrik	Spez. Gew.	Viskosität nach		Differenz in Sek.
				Engler	Engler-Ragosin	
1.	Spindelöl .	V. J. Ragosin	0,8970	2′ 34″	2′ 29″	— 5″
2.	„ .	Schibajeff	0,8946	2′ 15″	2′ 13″	— 2″
3.	Maschinenöl	„	0,9061	5′ 44″	5′ 42″	— 2″
4.	„ .	Nobel	0,9083	4′ 58″	5′ 3″	+ 5″
5.	Zylinderöl .	Schibajeff	0,9166	22′ 3″	21′ 54″	— 9″
6.	„ .	Nobel	0,9228	28′ 9″	27′ 55″	— 14″
7.	Sebonaphth	Schibajeff	Beschreibung der Eigenschaften auf S. 138.			

Die Daten dieser Tabelle wurden als Mittelresultate aus je zwei Beobachtungen bei der Temperatur des Versuchsraumes von 14 bis 20° C gewonnen und geben zu folgenden Schlüssen Veranlassung:

1. Die Differenzen beider Apparate betragen für Spindel- und Maschinenöle 2″ bis 5″, für Zylinderöle bis 14″.

2. Diese Differenzen beweisen, daß die Angaben der Viskosimeter im allgemeinen von den klimatischen Verhältnissen des gegebenen Ortes und von den Jahreszeiten abhängig sind. Im Sommer wird ein Öl geringere Viskosität aufweisen als im Winter. Analog wird ein und dasselbe andere Viskositätskonstanten ergeben bei seiner Prüfung in einem Lande mit einem kalten oder warmen Klima. Im ersteren Falle wird man begreiflicherweise größere Zahlen erzielen.

Mit Rücksicht auf das Gesagte haben die Viskositätskonstanten der Bakuer Schmieröle, wegen der eigentümlichen geographischen Lage von Baku, immer einen gewissen Plus (+) in Reserve.

Konsistente Schmiermittel (mineral.). Von diesen sei hier das sogenannte Sebonaphth erwähnt, welches durch Auflösen von gelbem Ceresin in Maschinenöl dargestellt wird und folgende Eigenschaften besitzt: (Produkt der Fabrik Ges. Schibajeff)

Schmelzpunkt	42° C
Entflammungspunkt	212° C
Entzündungspunkt	236° C
Viskosität V_{50}	11 Minuten.

Ordinäre Sebonaphthsorten enthalten an Stelle von Maschinenöl Zusätze von Residuen (Mineraltalg usw. genannt).

Viskosimeter nach Redwood.

Dieser, von der St. Petersburger Kommission in Vorschlag gebrachte Apparat ist hauptsächlich in England in Anwendung. In wesentlichen Zügen ist seine Konstruktion der des Englerschen Viskosimeters ähnlich; die Unterschiede beziehen sich nur auf die Details. Das innere zylindrische Gefäß C ist aus Messing hergestellt und innen versilbert. Seine Dimensionen sind: Durchmesser = $1^7/_8$ engl. Zoll bei einer Tiefe von $3^1/_2$ engl. Zoll. Im Boden des Gefäßes ist ein Auslauf aus Achat, in dessen becherförmige Vertiefung ein versilberter, von einem Draht E gehaltener kugelförmiger Knopf paßt. Dieser Knopf ist ebenfalls ein kupferner und versilberter. Die Spitze des [illegible] ig gebogenen Drahtes F dient als Füllmarke für das zu [illegible] Das Thermometer zur Messung der Temperatur des [illegible] einer eigens konstruierten Klemme befe[illegible] dem äußeren für Wasser bestimmt[illegible] welchem seitwärts ei[illegible]

wärmen des Wassers bis zur gewünschten Temperatur dient. ist das Gefäß J mit einem Ablaßhahn versehen. Zur gleich-

Fig. 37.

. Erwärmung des Was-
ithin auch des Versuchs-
ent ein Rührwerk, wel-
ittels der Handhabe H
gkeit gesetzt wird. Die
atur der Flüssigkeit im
. Gefäße gibt das Ther-
r T_1 an. Der ganze
t wird von einem Dreifuß
n.

ır Viskositätsmessungen
C wird das äußere Gefäß
ısser gefüllt; bei höheren
·aturen wird das Wasser
ein Mineralöl von hohem
punkte ersetzt.

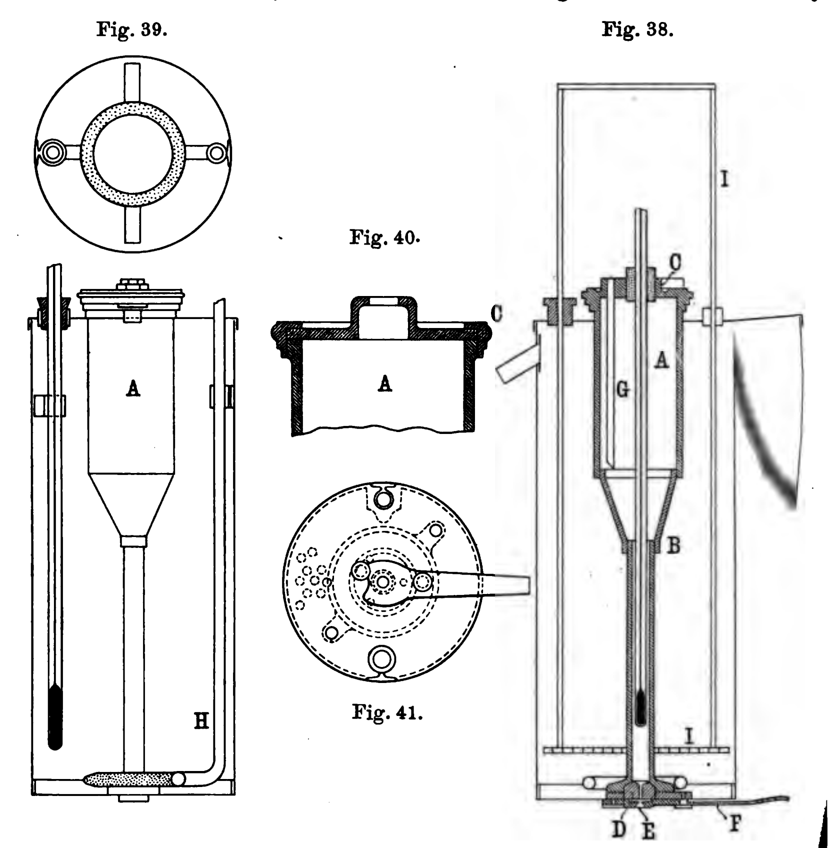
as zu untersuchende Öl
wie üblich, vor dem Ver-
getrocknet und filtriert.
n wird die in einem be-
en Gefäße bis zur ge-
ıten Temperatur vorge-
e Ölprobe in das innere
C gebracht, und zwar
is zur Füllmarke gegossen.
.üssigkeit im äußeren Ge-
ird mittels eines unter dem
K untergestellten Bunsen-
ırs erwärmt. Hat die Öl-
die gewünschte Tempe-
erreicht, so wird unter
.slauföffnung des Apparates
ı zu derselben Temperatur
ärmtes Meßkölbchen ge-
welches 50 ccm faßt und
larke am Halse trägt. Als-
wird der Metallknopf mit-
s Drahtes E gehoben, und
it in Sekunden gemessen,
Füllung des Meßkölbchens mit Öl erforderlich ist.

d ist es üblich, die Viskosität der Maschinenöle bei 50° C
die der Zylinderöle bei 150° C.

Das Viskosimeter von Lamansky, vervollständigt von der Gesellschaft Gebr. Nobel[1]).

Dieser Apparat hat vor anderen folgende Vorzüge, welche auf der Vollständigkeit seiner Konstruktion beruhen: 1. bleibt der Druck, unter dem das Öl aus der Auslauföffnung ausfließt, von Anfang bis zu Ende des Versuches konstant; 2. wird die Erwärmung und die Erhaltung

Fig. 39. Fig. 38.



einer konstanten Temperatur im äußeren Gefäße, mithin auch im inneren Ölbehälter, bedeutend leichter erzielt.

Der Apparat besteht aus zwei zylindrischen Teilen (Fig. 38 bis 42), von denen der innere *A* zur Aufnahme des Öles dient, während der äußere *B* ein Wasserbad darstellt.

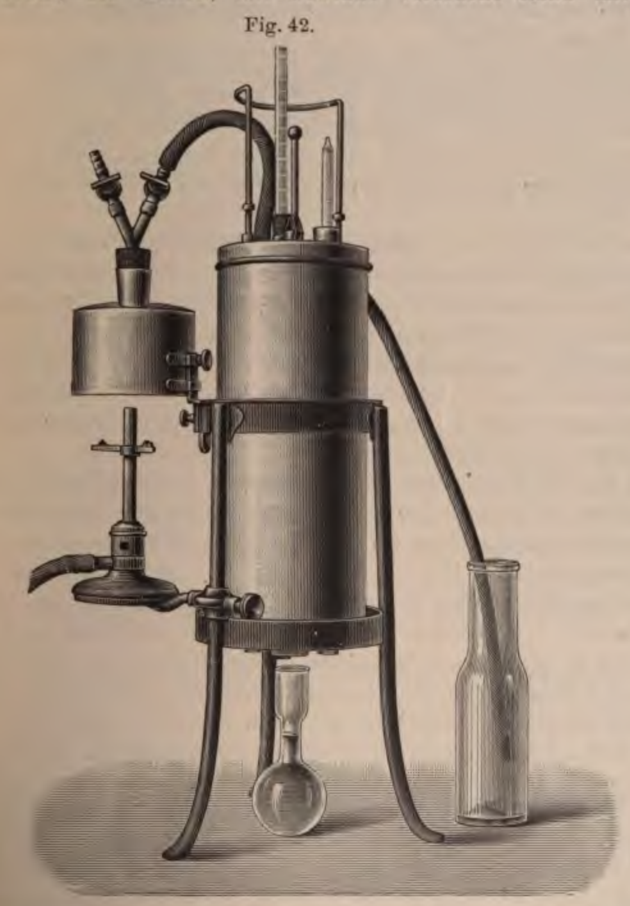
---

[1]) Die unten folgende Anleitung ist den Vorschriften des Laboratoriums der Gebr. Nobel entnommen.

Die Höhe des Gefäßes A	300 mm
Durchmesser der oberen Hälfte . .	50 „
„ „ unteren Hälfte . .	12 „
Die Höhe des Gefäßes B	285 „
Durchmesser des Gefäßes B . . .	115 „

Der obere Rand des Gefäßes A wird mittels des Deckels C dicht eschlossen, der untere, mit Gewinde versehene Rand mittels des

Fig. 42.



Pfropfens D, in welchem eine enge Öffnung E vorhanden ist. Letztere wird mittels des metallischen Schiebers F dicht verschlossen.

An dem Deckel ist ein Kupferröhrchen G angelötet und zwar von mm Durchmesser und von solcher Länge, daß die Entfernung des ntersten Endes des Röhrchens bis zur Öffnung E genau 200 mm be- en soll. Im Wasserbade B ist ein Dampfröhrchen H vorhanden, ches in eine am Boden liegende, durchlöcherte Schlange ausmündet.

Außerdem ist im Wasserbade B ein Rührer J angebracht, welcher aus einem auf- und abwärts beweglichen siebförmigen Ringe besteht und zur Ausgleichung der Temperatur der verschiedenen Wasserschichten dient.

In den Deckeln der Gefäße A und B sind Röhrchen zum Einstellen von Thermometern vorhanden.

Die Größe des Durchmessers der im Pfropfen D durchbohrten engen Öffnung E wird durch die Ausflußgeschwindigkeit von destilliertem Wasser bestimmt.

Diese Größe wird so gewählt, daß 100 ccm destillierten Wassers bei 50° C und der konstanten Druckhöhe von 200 mm im Laufe von 60 Sekunden ausfließen. Die Ausflußdauer soll unter keinen Umständen unter 59 Sekunden und über 61 Sekunden betragen. Die Dicke derjenigen Stelle des Pfropfens, in der die Öffnung E durchbohrt ist, beträgt 10 mm.

Der konstante Druck wird dadurch erreicht, daß man ins Gefäß A die Flüssigkeit bis zum Niveau des Wassers im Gefäße B gießt, den Deckel dicht schließt, und durch die Öffnung E so viel Flüssigkeit ausfließen läßt, bis das Röhrchen G entleert wird.

Unter den gegebenen Bedingungen ist der Druck im leeren Teile des Gefäßes A um so viel kleiner als 1 Atm., um wie viel der Atmosphärendruck durch die Wassersäule über dem untersten Ende des Röhrchens G vergrößert wurde.

Da nun die Entfernung dieses Rohrendes von der Öffnung E gleich 200 mm ist, so beträgt der Druck während des Flüssigkeitsausflusses konstant 200 mm und zwar so lange, bis das Röhrchen G noch in die Flüssigkeit mündet.

Bei der Bestimmung der spezifischen Viskosität von Ölen mit dem Apparate von Lamansky-Nobel verfährt man folgendermaßen: In das Gefäß A gießt man destilliertes Wasser ein und zwar bis zum Niveau des Wassers im Wasserbade. Letzteres wird mittels Dampf bis zur gewünschten Temperatur erwärmt, wobei der Rührer oft bewegt wird. Auf solche Weise wird auch die Flüssigkeit im Gefäße A erwärmt; alsdann wird dieses Gefäß mittels Deckel dicht verschlossen. In den Deckeln beider Gefäße sind Röhrchen zur Aufnahme von Thermometern vorhanden, welche in die Röhrchen dicht einpassen. Das Thermometer im Ölbehälter ist sehr genau eingeteilt und wird in denselben so eingestellt, daß die Quecksilberkugel im konischen Teile des Gefäßes befindlich ist.

Aus dem Gefäße A wird nun so viel Wasser abgelassen, bis das Röhrchen G ganz entleert wird. Überzeugt man sich davon im Laufe von einigen Minuten, so kann man den Verschluß als dicht betrachten und zur Ausführung des Versuches schreiten. Zu diesem Behufe öffnet man den Apparat durch seitliche Bewegung des Schiebers F und läßt das Wasser aus dem Gefäße A durch die Öffnung E in ein unter-

stelltes Glaskölbchen ab. Letzteres faßt 100 ccm und trägt am engen lse eine Füllmarke.

Gleichzeitig werden die Sekunden gezählt vom Momente der Öffng des Schiebers bis zur Füllung des Kölbchens (bis zur erwähnten arke).

Vor dem Beginne des Versuches mit dem Öle muß das Gefäß *A* rgfältig getrocknet werden. Der Versuch selbst ist mit dem eben schriebenen identisch, d. h. wird ebenso ausgeführt.

Das Öl muß völlig frei von Wasser sein und keine fremden Beiengungen enthalten. Die Entwässerung wird durch Erwärmen des Öles auf 120° C [1]) erreicht, während die fremden Stoffe durch Filtration beseitigt werden.

Die spezifische Viskosität eines Öles erhält man durch Division der Ausflußdauer von 100 ccm des Öles in Sekunden durch die Ausflußdauer desselben Wasservolumens und bei derselben Temperatur.

In speziellen Fällen, z. B. bei zähflüssigen Ölen, kann man die Ausflußdauer an 50 oder 25 ccm des zu prüfenden Öles bestimmen, indem man die erhaltene Zahl mit 2 bzw. 4 multipliziert. Bei richtiger Arbeit müssen die Resultate mit den 100 ccm von der Ölprobe übereinstimmen.

Solche Öle, welche mit Lauge nicht genügend raffiniert sind, d. h. solche, die mit Natronlauge einen Niederschlag geben oder einer wässerigen Laugenlösung die Farbe von Milchwasser verleihen, müssen vor der Prüfung völlig raffiniert werden, und erst dann auf ihre Viskosität geprüft werden, wenn sie den vorschriftsmäßigen Regeln für die Probe auf die Vollständigkeit der Raffinierung entsprechen.

Die wichtigsten Schmieröle ergaben am obigen Apparate folgende Viskositäten:

Öl		Spez. Gewicht bei 15° C	Viskosität nach Lamansky-Nobel bei 50° C
Gebr. Nobel	Spindelöl	0,896—0,900	mindestens 3,1
	Maschinenöl	0,905—0,910	„ 7,5
	Zylinderöl	0,911—0,917	„ 15,0

Die Bakuer Kommission gibt folgende Überführungskoeffizienten an, die dazu dienen, um die Angaben nach Lamansky-Nobel n die nach Engler überzuführen, wobei die Zahlen für Versuche bei 0° C gelten:

---

[1]) Die Entwässerung würde viel richtiger in üblicher Weise durch asserentziehende Mittel durchzuführen sein. (Verf.)

	nach Lamansky-Nobel	Engler
Viskosität des Spindelöles	$V_{50}^{LN} \times 0{,}863 =$	V_{50}^{E}
„ „ Maschinenöles . . .	$V_{50}^{LN} \times 0{,}866 =$	V_{50}^{E}
„ „ Zylinderöles	$V_{50}^{LN} \times 0{,}876 =$	V_{50}^{E}

In den obigen Formeln bedeuten:

V_{50}^{LN} die Viskosität nach Lamansky-Nobel bei 50° C,
V_{50}^{E} „ „ „ Engler bei 50° C.

Der Koeffizient der inneren Reibung nach Petroff.

Nach dem bereits Gesagten würde man wohl annehmen müssen, daß die Ermittelung des inneren Reibungskoeffizienten eines Schmieröles nur rein theoretische Bedeutung haben kann. Die Methode ist in ihrer vollen Exaktheit in der Praxis schwer durchzuführen, und begnügt man sich, wie wir gesehen haben, mit der Ermittelung der Viskosität an verschiedenen Apparaten, die die Fragen der Reibung nur annähernd berühren.

Jedoch fragt man hier und da auch in der Praxis nach dem inneren Reibungskoeffizienten eines Schmiermittels nach Petroff, ohne sich dann selbstverständlich für die Viskosität zu interessieren.

Petroff charakterisiert die Schmiermittel nach ihrem inneren Reibungskoeffizienten μ: ein Schmiermittel mit einem geringeren Werte für μ ergibt eine Energieersparnis des Motors, sowie eine Brennstoffersparnis in der Dampfmaschine.

Außer der inneren Reibung muß ein Schmiermittel auch gewissen anderen Bedingungen entsprechen, von welchen schon mehrmals die Rede war: es muß neutral sein, unzersetzbar unter den gegebenen Arbeitsbedingungen, Dämpfe nicht unter 80° C entwickeln (für spezielle Zwecke liegt dieser Punkt, wie bekannt, bedeutend höher) und muß schließlich möglichst schwer entzündlich sein, d. h. hohen Entzündungspunkt besitzen.

Nach Professor Petroff hängt die geringste Größe der Reibung bei der Schmierung von reibenden Flächen von folgenden Umständen ab: 1. von dem inneren Reibungskoeffizienten der schmierenden Flüssigkeit; 2. von der mittleren Dicke der Schmierschicht, der die Reibung indirekt proportional ist, und 3. von der Größe der reibenden Flächen und der Geschwindigkeit ihrer Bewegung, denen die Reibung direkt proportional ist.

Hier seien einige Koeffizienten der inneren Reibung μ für Mineralöle (von Prof. Petroff bestimmt) angegeben. (Siehe Tabelle auf folgender Seite, oben.)

Einige der russischen Staatseisenbahnen prüfen die Schmieröle bei der Aufnahme derselben nur auf ihren inneren Reibungskoeffizienten,

Nr.	Öle	Spez. Gewicht bei 19° C	Flammpunkt °C	Koeffizient der inneren Reibung μ nach Petroff		
				20° C	50° C	60° C
1.	Maschinenöl .	0,902	180	0,020 35	—	0,002 47
2.	Spindelöl . . .	0,881	168	0,002 37	0,000 69	—
3.	Solaröl	0,863	109	0,000 65	—	0,000 23
4.	Kerosin[1]) . . .	0,821	29	0,000 18	0,000 12	—

und zwar auf dem Apparate von Prof. Petroff bestimmt. Die zulässigen Normen für die wichtigsten Mineralöle sind folgende:

Nr.	Öle	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Flammpunkt °C	Innere Reibung (annähernd)			
				15° C	25° C	45° C	50° C
1.	Solaröl . .	0,870	mindest. 100	0,001 00	0,000 60	0,000 35	—
2.	Spindelöl[2]) .	0,900—0,905	130	0,011 00	0,007 00	—	—
3.	Maschinenöl	0,900	150 – 160	0,045 00	0,015 00	0,005 00	—
4.	Zylinderöl[3])	0,915	180	—	0,025 00	—	0,007 00

Großmann gibt die innere Reibung einiger Mineralöle am Apparat von Petroff im Vergleich zu Rapsöl bei Temperaturen von 10 bis 55° C an. Die betreffende Tabelle findet man im bekannten Werke von Benedikt-Ulzer.

Für Rapsöl wurden folgende Werte für μ erhalten:

Grade C	Werte für μ	Grade C	Werte für μ
10	0,014 38	35	0,004 95
15	0,011 70	40	0,004 09
20	0,009 37	45	0,003 42
25	0,007 50	50	0,002 90
30	0,006 06	55	0,002 46

Die von Großmann angegebenen Werte für die Mineralöle scheinen etwas größer als die russischen zulässigen Normen zu sein.

[1]) Kerosin als Schmiermittel kommt in der Praxis nur selten in Frage (etwa bei Nähmaschinen). Von der Bedeutung der inneren Reibung des Kerosins für die Beurteilung seiner Verwendbarkeit für Leuchtzwecke wird später die Rede sein.

[2]) Oleonaphth (der Name „Spindelöl" ist hier mit Rücksicht auf das hohe spezifische Gewicht nicht ganz passend).

[3]) Als Ersatz für Talg angewandt.

Der Apparat von Prof. Petroff und die Ermittelung der inneren Reibung von Schmierölen [1]).

Die Definition der inneren Reibung, sowie die Bedeutung derselben für die Aufgaben der Praxis waren bereits auf S. 144 besprochen. Mit sinkender Temperatur steigt im allgemeinen die innere Reibung von Ölen ganz beträchtlich; nur ist dieses Steigen bei den fetten Ölen nicht so rapid wie bei den Bakuer Mineralölen und bei letzteren langsamer als bei den amerikanischen.

Die innere Reibung einer Flüssigkeit, in Gewichtseinheiten (Milligramm) ausgedrückt, welche einer Fläche von 1 qmm bei einer Geschwindigkeit = 1 zukommt, ist nach Petroff:

$$\mu = \frac{\pi \,.\, D^4 H}{128\, \alpha\, Q} \cdot \varphi,$$

wo φ [2]) ein Faktor ist, der bei entsprechend gewähltem Durchmesser der Röhre nahezu = 1 ist.

In dieser Formel haben die Buchstaben folgende Bedeutungen:

λ = die äußere Reibung, die der Berührungsfläche der Flüssigkeit mit den Rohrwänden entspricht, bei der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsbewegung = 1.
D = Durchmesser des Ausflußröhrchens.
α = Länge des Aufl ußröhrchens.
H = die in Gewichtseinheiten ausgedrückte Druckdifferenz für die Flächeneinheit der Ausflußöffnung.
Q = die in der Zeit T ausgeflossene Flüssigkeitsmenge, in Cubikeinheiten ausgedrückt.
T = wird mittels einer genauen Uhr [3]) in Sekunden gemessen, während
t = die Temperatur, in Celsiusgraden beobachtet, wird.

Zur Ermittelung der während der Versuchsdauer ausgeflossenen Ölmenge dient ein Glasgefäß aus einer Kugel mit zwei angeschmolzenen Glasröhrchen, wie aus den Figg. 43 und 44 zu ersehen ist. Das Volumen des Gefäßes zwischen den Marken *aa* und *bb* wird genau gemessen und ist in der obigen Gleichung mit Q bezeichnet.

---

[1]) Literatur: 1. Ignaz Lew, Eine neue Methode zur Beurteilung der Schmieröle (Dingl. polyt. Journ. 280, 16 bis 19 u. 40 bis 44 [1891]). 2. N. Petroff, Neue Theorie der Reibung. Leipzig 1887, Verlag von Leopold Voß. (Aus dem Russischen von L. Wurzel in Warschau übersetzt.) Diese Schrift ist ihrerzeits von der Kaiserl. Russ. Akademie der Wissenschaften mit dem Lomonossow-Preise gekrönt.

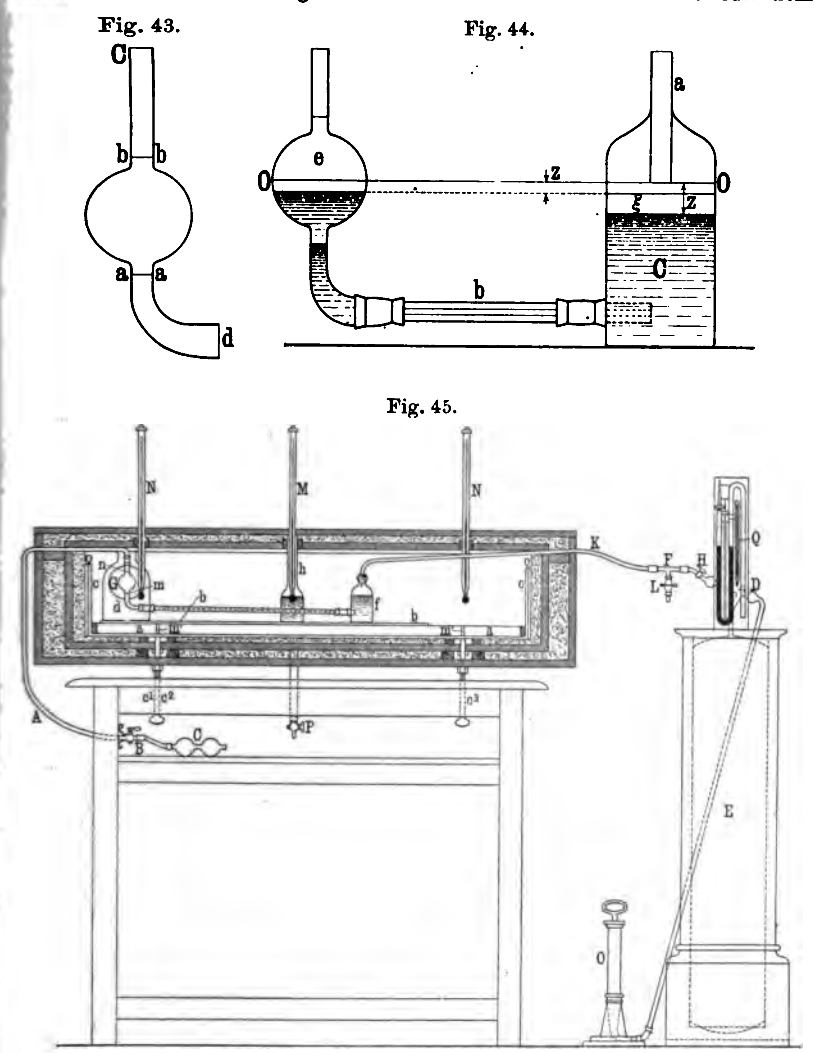
[2]) $\varphi = 1 + \frac{8\mu}{D\lambda}$. Der Ausdruck $\frac{8\mu}{D\lambda}$ ist aber bei entsprechend gewähltem Durchmesser der Röhre im Verhältnis zu 1 sehr klein. Für Versuche mit Mineralölen bei etwa 15° C kann $\frac{\mu}{\lambda} = 0{,}015$ genommen werden (D wird dann = 0,5 mm).

[3]) Wohl besser Sekundenmesser. (Verf.)

Das zu prüfende Öl gelangt in das Gefäß *C* (Fig. 44) durch das obere Rohr *a*, während der Ausfluß des Öles während des Versuches durch die Röhre *b* erfolgt. Letztere verbindet das Gefäß *C* mit dem

Fig. 43. Fig. 44.

Fig. 45.



Kugelgefäß. Die Flüssigkeit wird durch die Kapillare *b* in die Kugel *e* mittels komprimierter Luft gedrückt.

Der ganze Apparat zur Bestimmung der inneren Reibung ist in Fig. 45 abgebildet und besteht aus folgenden Teilen: In der Kolonne *E* befindet sich ein kupfernes, zylindrisches Reservoir (auf der Zeichnung punktiert), welches mit der Kompressionspumpe *O*, dem Quecksilber-

manometer und den Röhrchen H, F, K verbunden ist. Das Rohr is
mit dem zur Aufnahme des Probeöles dienenden Gefäße f (vgl. G
Fig. 44) verbunden. Bei geschlossenem Hahn H kann die Luft i
Reservoir E mittels der Pumpe O bis zum gewünschten, am Manome
abzulesenden Druck komprimiert werden. Bei gleichbleibender Te
peratur bleibt auch der Druck ziemlich konstant. Öffnet man ab
Hahn H bei geschlossenem Hahn L, so entsteht im Gefäß f ein Druc
der die Flüssigkeit aus diesem Gefäße durch das Röhrchen K in d
Kugelgefäß G treibt. Die Größe dieses Druckes kann am Stande d
Quecksilbersäule erkannt werden. Zur besseren Regulierung des Ve
suches wird das obere Rohr der Kugel G mittels eines Kautschu
schlauches mit einem Gummiballon C verbunden. Durch Schließen d
Hahnes B am Rohre A kann in der Kugel G ein Druck erzeugt werde
der dem in f gleich kommt; dadurch wird eine Bewegung der Flüssig
keit im Röhrchen K unmöglich. Durch Öffnen oder Schließen des er
wähnten Hahnes kann die Flüssigkeit aus K fortgeschafft werden, bzw
deren Bewegung im Rohre sistiert werden. Der ganze Druck (in de
Formel $= H$) kann für gewöhnlich am Manometer abgelesen werden;
bei sehr genauen Bestimmungen wird jedoch die Bestimmung des
Niveauunterschiedes in den Gefäßen f und G erforderlich. Es genügt
jedenfalls, den Niveauunterschied in dem Moment zu beobachten, wenn
die Kugel G bis zur Hälfte gefüllt ist. Um diese Differenz zu bestimmen, muß vor Beginn des Versuches oder besser am Schlusse desselben die Flüssigkeit im Gefäße G bis zur Marke n und hierauf bis zur Marke m gebracht werden, und in beiden Fällen die Abstände der Flüssigkeitsoberflächen im Gefäße f von irgend einer wagerechten Fläche bestimmt werden. Das arithmetische Mittel dieser zwei Messungen $\frac{h_2 + h_3}{2}$ gibt dann den Abstand der Flüssigkeitsoberflächen im Gefäße f von der wagerechten Ebene an, und zwar im Momente, wo die Kugel G bis zur Hälfte gefüllt ist. Ferner muß auch der Abstand h_1 der Marke m von derselben wagerechten Ebene ermittelt werden, ebenso der Abstand zwischen m_1 und dem Mittelpunkte der Kugel G. Dann gibt der Ausdruck $\left(\frac{h_2 + h_3}{2} - h_1 - a\right)$ die Höhe der Flüssigkeitssäule an, die in Verbindung mit dem Drucke der komprimierten Luft die Flüssigkeit durch das Röhrchen K fließen läßt.

Der Hahn L ermöglicht (bei geschlossenem Hahn H) die Beseitigung der komprimierten Luft aus dem Gefäße f.

Die wagerechte Ebene, von welcher h_1, h_2, h_3 gemessen werden, ist im Apparate durch die Oberfläche einer Spiegelglasplatte bb dargestellt, welche auf einem eisernen Rahmen aa ruht; letzterer ist seinerseits durch die Bolzen $m'm'$ gestützt. Diese Bolzen ruhen auf den Schrauben c_1, c_2, c_3, welche auf dem Tische befestigt sind und dazu dienen, um die Spiegeloberfläche bb in wagerechte Lage zu bringen.

Die zur Füllung der Kugel G mit der zu prüfenden Flüssigkeit notwendige Zeit wird mittels einer Sekundenuhr gemessen; zu genaueren Bestimmungen können die Schwingungen des Pendels benutzt werden. Da die Schwingungsdauer gewöhnlich 0,4″ gleich ist, so kann der Beobachtungsfehler bei einiger Übung 0,2″ nicht überschreiten.

Für eine konstante Temperatur während der ganzen Versuchsdauer muß ganz besonders gesorgt werden, da die geringsten Temperaturschwankungen die Größe der inneren Reibung entsprechend beeinflussen.

Das Gefäß f, das Rohr K und die Kugel G werden daher in ein mit Wasser gefülltes, großes Gefäß gebracht, welches mit schlechten Wärmeleitern umgeben ist. Das kupferne, innen verzinnte Bad $cccc$ von der Form eines Parallelepipedons hat breite umgebogene Ränder, und steht angeschraubt in einem hölzernen Kasten, derart, daß noch rundum ein Raum von 25 mm frei bleibt, welcher mit Watte ausgefüllt ist. Dieser Holzkasten steht in einem zweiten größeren von gleicher Anordnung. Das innere kupferne Bad schließt ein metallischer Deckel, der mit einer durch Watte isolierten Holztafel bedeckt ist. Auf letzterer liegt ein Holzdeckel für den äußeren dritten Holzkasten. Das Kupferbad ist mit dem äußeren und inneren Holzkasten durch dieselben Bolzen verbunden, welche auf den Schrauben c_1, c_2, c_3 ruhen.

Die Wassertemperatur in der Wanne wird von den Thermometern NN angegeben. Durch die oben angeführten Vorrichtungen wird im ganzen Apparat eine ziemlich konstante Temperatur erreicht. Damit aber auch die in f befindliche Flüssigkeit die gleiche Temperatur hat, wie sie die Thermometer NN anzeigen, steht in der Wanne noch ein Gefäß h, welches sich vom Gefäße f nur durch einen etwas breiteren Hals unterscheidet. Dieses Gefäß wird mit derselben Menge von dem Probeöl gefüllt und durch den Hals ein Thermometer M geführt. Zeigen alle drei Thermometer N, M und N die gleiche Temperatur oder M nur ganz geringe Abweichung von N und N, so kann man mit genügender Sicherheit annehmen, daß auch die Temperatur der durch das Rohr K fließenden Flüssigkeit sich nur wenig von der Temperatur des Wassers unterscheidet.

Der Vorgang in der Kugel G, welche in der Wanne liegt, kann mittels der an den Wandungen der Wanne angebrachten Spiegelgläser beobachtet werden. Angeschraubte kupferne Zylinderröhren sorgen für Licht in der Wanne, sowie dafür, daß die zur Beobachtung dienenden Spiegelgläser nicht schwitzen.

Zur Ausführung des Versuches füllt man die Wanne mit Wasser, dessen Temperatur etwas höher ist als die gewünschte Versuchstemperatur; dann schließt man die Wanne und wartet ab, bis sie die gewünschte Temperatur annimmt. Ein unten angebrachtes Hahnrohr P dient zur Entleerung der Wanne.

Der Bügel d hält die Kugel G in bestimmter Lage fest. Zur Messung der Höhen h_1, h_2, h_3 muß der Rahmen aa mit dem auf dem-

selben liegenden Spiegelglase, mit dem Bügel d und den darauf stehend Gefäßen f, K und G aus der Wanne herausgenommen werden. D Rahmen kann auf den Deckel des äußeren Kastens gesetzt, und da mit Hilfe der Schrauben c_1, c_2, c_3 das Glas in wagerechte Lage g bracht werden. Die Messung geschieht im Freien mittels Winkelm und Skala. Diese Messungen sind aber nur bei ganz genauen Unte suchungen erforderlich, denn bei einem Niveauunterschied am Man meter von 150 mm kann eine Ölschicht von 50 mm vernachlässigt werde

Nachdem die Höhen h_1, h_2, h_3 gemessen wurden, falls das übe haupt notwendig war, wird der Rahmen aa mit den darauf stehende Gegenständen in das Wasser gesetzt und die Oberfläche bb in wage rechte Lage gebracht.

Zur Ausführung des Versuches schließt man die Wanne, öffnet de Hahn H, komprimiert die Luft in G mittels des Gummiballons C, un zwar so stark, daß die Flüssigkeit im Rohre K in Ruhe bleibt. Zeig die Thermometer N, M und N die gewünschte Temperatur an, so wir der Hahn B geöffnet und die Zeit bestimmt, in der die Kugel G mi der Flüssigkeit sich füllt.

Es versteht sich schließlich von selbst, daß vor jedem Versuche das Rohr K, Gefäß f und Kugel G sorgfältig gereinigt und getrocknet werden müssen.

Über die Versuchsresultate mit diesem Apparat wurde bereits früher gesprochen.

Mit Rücksicht auf die seit 1891 gemachten Fortschritte in der Schmierölfabrikation und Schmieröluntersuchung können heutzutage manche Schlüsse von Ignaz Lew (Dingl. polyt. Journ. **280**, Heft 2) nicht mehr ihre volle Geltung haben, mithin auch keine praktische Bedeutung.

Wir haben nun die Abhandlung über innere Reibung nach Petroff im Kapitel für Schmieröluntersuchung besprochen. In den letzten Jahren hat es sich aber herausgestellt, daß diese physikalische Konstante nicht nur für die exakte Beurteilung des Schmierwertes eines Öles dienen kann, sondern auch zur Lösung von Problemen von noch größerem praktischen Wert, namentlich zur Beantwortung von Fragen der Ölhydraulik. Nach den Versuchen von Merczyng und Krussel stellte es sich nämlich heraus, daß der Druckverlust von Wasser, Petroleum und Erdöl beim Durchfluß durch Röhren sich durch das sogenannte „Binom der Geschwindigkeit“ ausdrücken läßt:

$$i = av^2 + bv.$$

Hier bedeuten:

i = den Druckverlust.

v = die Geschwindigkeit in Metern pro Sekunde (mittlere).

a = einen Koeffizienten, der der Dichte der Flüssigkeit proportional ist und

b = einen Koeffizienten, der der inneren Reibung der Flüssigkeit proportional ist.

Für Wasser und Kerosin ermittelte Merczyng die Größen a und b sowohl rechnerisch als experimentell, und erhielt übereinstimmende Resultate, die in nachstehender Tabelle für verschiedene Röhrendurchmesser angegeben sind:

Röhrendurchmesser mm	Wasser [1])		Kerosin [1])	
	a	b	a	b
21,2	0,001 401	0,000 437	0,001 294	0,000 502
26,2	0,000 817	0,000 484	0,000 791	0,000 513
45,5	0,000 526	0,000 618	0,000 405	0,000 768

Diese Daten könnten bedeutend größeren Wert für die Praxis haben, wenn sie an Rohrleitungen von verschiedenen Dimensionen bis zu den praktisch größten bestimmt würden. Deshalb bedient man sich zu diesem Behufe meistens der Formeln Schuchoffs, denen die Versuche des amerikanischen Ingenieurs Haupt zugrunde liegen. Auf diese Formeln werden wir im Kapitel über das optische Phänomen von Tyndall zurückkommen.

Im übrigen sei auf die Originaldissertation von Prof. H. Merczyng in St. Petersburg hingewiesen. Den deutschen Lesern ist etwas aus dieser jedenfalls interessanten Arbeit im Wischinschen Vademekum gegeben. Über die Bedeutung der inneren Reibung der Leuchtöle nach Ostwald, Ostwald-Stepanoff usw. wird im Kapitel über Viskosität geringer Ölmengen die Rede sein.

Der Schmierfähigkeitskoeffizient nach Kryloff.

In der kleinen, aber hochinteressanten Schrift „Die Untersuchung der Schmiermittel in Anwendung auf Drehbänke usw." (russisch) war Kryloff bestrebt, die Schmieröle in den Bedingungen des Betriebes zu untersuchen, um so zu ermitteln, welche Eigenschaften der Öle für den jeweiligen Verwendungszweck derselben notwendig sind. Zum Teil haben wir die Ergebnisse der Kryloffschen Arbeit im allgemeinen Teil des Kapitels über Schmiermittel besprochen, hier sei darauf näher eingegangen.

Bezeichnet man den Entflammungspunkt eines Schmieröles durch T und die spezifische Viskosität desselben durch V und dividiert die erstere Zahl durch die zweite, so erhält man einen Koeffizienten

$$\delta = \frac{T}{V},$$

den Kryloff den Schmierfähigkeitskoeffizienten eines Öles nennt.

[1]) Die Koeffizienten der inneren Reibung nach Petroff bei 15° C in absolutem Maßsystem (mg-mm/sec) ergaben sich zu:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1 &= 0{,}000\,200 \text{ für Kerosin} \\ \mu_2 &= 0{,}000\,120 \text{ „ Wasser}\end{aligned}\right\} \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{5}{3}.$$

Kryloffs Schmierölskala.

Nr.	Namen der Öle	Spezifisches Gewicht	Flammpunkt T °C	Spezifische Viskosität V Wasser = 1	Koeffizient $\delta = \frac{T}{V}$	Anmerkungen
1.	Solaröl	0,8680	110—120	1,7	**64,7—70**	
2.	Mohnöl	0,9230	255	5	**51**	Preis zu hoch.
3.	Lebertran	0,9265	235	5	**47**	Preis zu hoch.
4.	Künstliches Baumöl	0,8913	160	3,46	**46**	
5.	Hanföl	0,9280	250	5,45	**46**	Stark trocknendes Öl.
6.	Robbentran	0,9300	225	5	**45**	Preis zu hoch.
7.	Progress	0,8912	150	3,39	**44**	
8.	Leinöl	0,9366	205	5	**41**	Stark trocknendes Öl.
9.	Baumöl	0,9170	235	7	**33,5**	Preis zu hoch.
10.	Oleonid (Ragosin)	0,8920	155	5	**31**	
11.	Spindelöl	0,8950	155	5,1	**30**	
12.	Oleïnöl [1])	0,9070	180	8,3	**21**	
13.	Oleonaphth (Ragosin)	0,9070	165	9,23	**18**	
14.	„ (Schibajeff)	0,9060	160	9,6	**16**	
15.	Zylinderöl (Progress)	0,9240	220	20,83	**11**	
16.	„ F	0,9120	202	20,23	**10**	
17.	„ (Schibajeff)	0,9120	210	21,15	**10**	
18.	Ricinusöl	0,9580	270	30	**9**	
19.	Zylinderöl 00 (Ragosin)	0,9170	220	29	**7,6**	
20.	„ 00 (Schibajeff)	0,9210	220	36	**6**	
21.	„ 000 (Ragosin)	0,9150	280	61	**4,6**	

[1]) Dieses Öl nennt Herr Kryloff „organisch“; es bleibt also offen, ob das ein vegetabilisches oder animalisches Fett ist.

Nach den Untersuchungen von Kryloff ist ein Schmieröl desto esser, also sein Verwendungsgebiet desto größer, je höher sein Flammunkt und je geringer dabei seine spezifische Viskosität ist.

Die Sortierung der Schmieröle und die Wahl derselben für verhiedene Schmierzwecke, vorausgesetzt, daß ihre chemischen Eigenhaften die richtigen sind und daß der Preis nicht zu hoch ist, kann o nach dem Schmierfähigkeitskoeffizienten δ geschehen und entricht die Klassifikation den Ergebnissen der Praxis.

Eine Zusammenstellung dieser Koeffizienten für eine Reihe von mierölen ist in vorstehender Tabelle gegeben (Kryloff).

Die Daten dieser Tabelle [1]) meint Herr Kryloff für folgende lüsse zu benutzen:

1. Zur Schmierung leichter Mechanismen, wie Nähschinen, kleinere Bohrmaschinen mit Handbetrieb usw., nn nicht nur Solaröl, sondern auch Kerosin [2]) benutzt rden, um die Arbeit dieser Mechanismen leicht und produktiv zu chen.

2. Für leichte Maschinen zur Bearbeitung des Holzes rd man entschieden Öle mit hohem δ wählen, mit Ausnahme s Solaröles, welches immer zuzugießen wäre wegen der geringen kosität, und solcher Öle, die einen sehr hohen Preis besitzen, e z. B. des Lebertrans, des Robbentrans und des Baumöles. Es sind o für diese Zwecke geeignet:

Mischöle	Künstliches Baumöl . . .	$\delta = 46$
	„Progress“	$\delta = 44$
Reine Mineralöle	„Oleonid“ (Ragosin) . . .	$\delta = 31$
	Spindelöl	$\delta = 30$

Auf der kaiserlichen Gewehrfabrik in Tula benutzt man für die eben erwähnten Zwecke auf Veranlassung von Kryloff hauptsächlich künstliche Baumölmischungen, und hätten die Öle Nr. 10 und 11 ein höheres δ, so könnten sie die genannten Mischungen recht gut ersetzen.

3. Für schwer arbeitende Maschinen gilt das eben Gesagte. Es muß nur besonders auf einen möglichst hohen Flammpunkt geachtet werden. Diese Regel kommt nur bei Mineralölen in Betracht, da die Pflanzenöle (auch die animalischen) auch ohnehin einen hohen Flammpunkt besitzen (s. S. 31 und 130).

4. Bei der Anwendung von Ölen zum Schmieren der arbeitenden Teile von Metallbearbeitungsmaschinen, wo es hauptsächlich auf die Reinheit der zu bearbeitenden (abzudrehenden) Fläche und auf die Erhaltung (Schonung) des Instrumentes ankommt, können nur Schmieröle ewandt werden, die einen Flammpunkt vom Minimum 200° C be-

[1]) Viskositätskonstanten der Zylinderöle wäre es von Nutzen, sie ligen Kontrolle zu unterziehen.

[2]) um (Lampenpetroleum).

sitzen und δ mindestens = 33,5. — Es eignen sich also in diesem Falle nur solche Öle wie Nr. 4, 5, 7 und 8. Die letzten zwei Öle, namentlich Hanf- und Leinöl, werden hier ungeachtet ihrer stark trocknenden Eigenschaften benutzt, weil es unmöglich ist, Ölmischungen zu finden mit solch einem hohen δ. — Baumöl kommt hier wegen des hohen Preises nicht in Betracht.

Die Zylinderöle (s. Tabelle) mit dem Flammpunkte gegen 200° C und darüber sind für obige Zwecke nicht geeignet, weil δ zu klein und die Viskosität zu hoch ist.

Wird man Mineralöle haben mit einem δ über 31, so wird man durch dieselben die Pflanzenöle ersetzen können. Kryloff meint, es wäre eine passende Vervollständigung der Raffiniermethoden in der Mineralölfabrikation anzustreben. Daß dadurch die Preise der Mineralöle entsprechend steigen werden, versteht sich von selbst.

In diesen Betrachtungen geht Herr Kryloff so weit, daß es ihm durch Vervollständigung der Raffiniermethoden, den Flammpunkt der Mineralöle bis auf 235° zu steigern, möglich sein wird, bei einer spezifischen Viskosität = 5 [1]), daß also δ = 47 sein wird.

5. Bei der Wahl eines Schmieröles [2]) für Dampfzylinder muß der Flammpunkt nicht unter 200° C liegen. Betrachtet man ferner, daß für Dampfzylinder möglichst hohe Viskosität erwünscht wird, so kommt man zur Überzeugung, daß auch in der Gruppe der Zylinderöle die Regel gilt, daß die Wahl eines Zylinderöles nach dem Schmierfähigkeitskoeffizienten δ zu geschehen hat.

Speziell der Dampfzylinderschmierung möchte ich zum Schluß einige Betrachtungen widmen. Erweisen sich die Mineralöle, wie wir gesehen haben, durchaus nicht für alle Schmierzwecke verwendbar, so gilt das ganz besonders von den Zylinderölen, die heutzutage fast ausschließlich Erdölprodukte sind. Die Fortschritte in der Konstruktion der Dampfmaschinen einerseits, und die Verwendung überhitzten Dampfes im Dampfzylinder andererseits, haben Schmiermittel mit hohem Flammpunkte ins Leben gerufen. Nun hat man aber vorläufig nur wenige Mineralöle mit hohem Flammpunkte [3]), z. B.:

Viskosin (Nobel), Flammpunkt gegen 360° C, Viskos. 70° C = 14′ 3″
Valvolin „ „ „ 265° C, „ 70° C = 4′ 45″

Der Flammpunkt (und Entzündungspunkt) der meisten russischen Mineralöle liegt bedeutend niedriger. Man sieht also, daß die hohe

[1]) Diese Eigenschaft hat man bereits im Oleonid.

[2]) Pflanzenöle mit hohem Flammpunkte und hohem δ eignen sich für Dampfzylinderschmierung nicht; sie würden sich als zu leichtflüssig erweisen und ausfließen, ohne ihre Aufgabe zu erfüllen.

[3]) N. Baisdrenko, „Der Chemiker“ 1902, S. 275 (russisch). Diese Zeitschrift erscheint nicht mehr.

Temperatur des überhitzten Dampfes im Zylinder der Pumpe oder der Dampfmaschine an und für sich unerwünschte Erscheinungen hervorrufen kann, wie Dissoziation usw. Es ist deshalb anzunehmen, daß dem Streben der Steigerung der Temperatur bei der Dampfüberhitzung in der Technik der Schmierölbereitung eine Grenze gelegt werden wird.

Die Ermittelung der Reibungskonstanten nach dem Prinzip von Dettmar[1]).

Wir haben wohl gesehen, wie verschiedene Forscher die Schmierölunteruchung den Bedingungen des Betriebes anpassen wollten, und daß Kryloff sich auf diesem Gebiete ganz besondere Verdienste erworben hat.

In neuester Zeit hat Herr Tayart aus Lille[2]) auf dem II. internationalen Petroleum-Kongreß in Liége (1905) an der Hand einer Zeichnung einen von ihm konstruierten Apparat demonstriert, der die Verhältnisse in der Dampfmaschine nachahmt.

Auf ganz anderem Prinzip läßt Dettmar seinen in diesem Kapitel zu beschreibenden Apparat beruhen. Während Kryloff die Schmieröle nach den üblichen Methoden untersucht, d. h. hauptsächlich sie auf die Viskosität und Flammpunkt prüft, und nun im Betriebe bei Anwendung auf verschiedene Maschinen sich überzeugt: welches ist das für praktische Zwecke günstigste Verhältnis der obigen Konstanten, bestimmt der Erfinder des von der Gesellschaft Lahmayer vorgeschlagenen Apparates zunächst die Reibungskonstanten verschiedener Schmieröle, und beweist, daß nicht immer dem Schmieröle vom höchsten Preise auch die geringste Reibungskonstante (s. u.) entspricht, was doch in Wirklichkeit der Fall sein sollte.

Der Ölprüfer (Fig. 46, a. f. S.) besteht[3]) aus einem kräftig gehaltenen Lager mit Ringschmierung, in welchem eine Welle läuft, die mit zwei Schwungscheiben versehen und mit einem Motor durch eine Stiftkuppelung verbunden ist. Dieser Ölprüfer wird in Rotation versetzt und zwar so, daß er ungefähr 1800 bis 2000 Umdrehungen in der Minute macht. Hat er diese Umdrehungszahl erreicht, so wird er abgekuppelt, und die

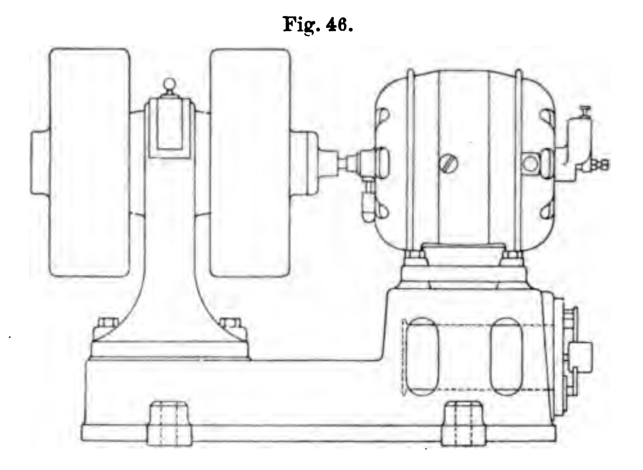
[1]) Auf diesem Prinzip beruht der von der Elektr. Ges. vorm. Lahmayer u. Co. in Frankfurt a. M. patentierte, unten zu beschreibende Ölprüfer (D. R.-P. Nr. 138358).

[2]) Chemikerztg. 1905, Nr. 55, S. 743. Obgleich es hervorgehoben wurde, daß der Apparat den Anforderungen der Praxis nicht entspreche, sind ähnliche Versuche als durchaus wünschenswert zu betrachten.

[3]) Beschreibung nach der Broschüre der Ges. Lahmayer u. Co. Literatur: Dingl. polyt. Journ. 1900, Heft 6, S. 88 bis 95; G. Dettmar (Ober-Ingenieur, Hannover), Neue Versuche über Lagerreibung und neue Berechnungsmethode derselben.

Auslaufzeit der Apparatenwelle in Sekunden vom Momente der Abkuppelung bis zum Stillstand beobachtet. Die Abkuppelung vom Antriebsmotor geschieht folgendermaßen: der Anker ist einseitig, und zwar nach dem Ölprüfer zu im magnetischen Felde angeordnet. Dadurch hat er das Bestreben, sich vom Ölprüfapparat wegzubewegen, woran er jedoch durch einen am Endlager befindlichen Schieber verhindert wird.

Fig. 46.



Zieht man aber den Schieber heraus, so bewegt sich der Anker durch den magnetischen Zug etwa 4 bis 5 mm von dem Ölprüfer weg, und die beiden Kuppelungsstifte kommen außer Eingriff.

Der elektrisch betriebene Ölprüfer kann auch mit einem genauen Zählwerke versehen werden. Der Motor ist von einer Leistung von $^1/_6$ Pferdekraft, und wird mit dem Apparat auf gemeinschaftlicher Grundplatte montiert. Bei Abwesenheit elektrischer Kraft kann der Apparat auch für Riemenbetrieb angeordnet werden.

Die Größe der Schwungscheiben ist so gewählt, daß der in Lagern vielfach vorkommende Flächendruck erzielt wird. Um den Apparat zur Untersuchung der Verhältnisse in schwach und stark belasteten Lagern anzupassen, kann man ihn entweder mit zwei leichten und zwei schweren Schwungscheiben versehen, oder auch mit zwei Scheiben und Zusatzschwungringen dazu. Letztere ermöglichen, den Druck um etwa 70 Proz. zu steigern.

Der eigentliche Versuch, d. h. die Prüfung des Öles wird nur dann begonnen, wenn im Apparat ein Beharrungszustand in bezug auf die Temperatur eingetreten ist. Denn setzt man den kalten Apparat in Bewegung, so steigt allmählich seine Temperatur, bis etwa nach einer Stunde ein stationärer Zustand eintritt. Um nicht so lange unnütz zu warten, wird der Ölsack des Apparates mit einer kupfernen Dampfschlange versehen, durch welche die gewünschte Temperatur binnen 10 bis 20 Minuten erreicht wird. Bei elektrisch angetriebenem Apparat kann

der Ölsack mittels Heizspiralen leicht auf etwa 200° geheizt werden; aber auch in diesem Falle soll die Kupferschlange nicht fehlen, denn wendet man letztere als Kühlschlange an, so kann man bei beliebiger Temperatur die Ölprüfung ausführen. Am bequemsten aber ist die Gasheizung. Letztere hat vor der elektrischen noch den wesentlichen Vorzug, daß die Beschädigung irgend welcher Teile selbst dann ausgeschlossen ist, wenn durch Unvorsichtigkeit die Heizung bei leerem Ölsack angestellt werden sollte, während in solchen Fällen die Spulen des elektrischen Heizwiderstandes verbrennen würden.

Der Apparat ist ferner mit einem soliden Ölstandsrohr versehen (in der Zeichnung nicht ersichtlich). Zum Einstellen eines Thermometers ist im Deckel des Apparates eine entsprechende Öffnung vorhanden. Das Thermometer wird so eingestellt, daß es die Temperatur der mittleren Ölschicht anzeigt [1]).

Die Welle des Apparates hat einen Durchmesser von 30 mm, so daß sich bei einer Tourenzahl von 2000 pro Minute eine Umfangsgeschwindigkeit der Welle von 3,14 m pro Sekunde ergibt. Deshalb kann man, wie wir sehen werden, alle im Lager vorkommenden Geschwindigkeiten in den Untersuchungsbereich ziehen. Will man z.B. ein Öl ermitteln, welches für hohe Geschwindigkeiten geeignet ist, so läßt man den Apparat einmal von einer gewissen großen Geschwindigkeit an auslaufen, und dann noch einmal von einer kleineren. Die Differenz der beiden Auslaufzeiten gibt dann ein Maß an für das Verhalten des Öles bei hoher Geschwindigkeit.

Zum Vergleich verschiedener Ölsorten untereinander ist es nicht notwendig, den Apparat auseinanderzunehmen. Es genügt hierzu vielmehr ein zweimaliges Durchlaufenlassen von Benzin durch den Apparat und ein darauffolgendes Ausblasen desselben mittels Luft.

Um Änderungen in den Eigenschaften des Apparates unschädlich zu machen, wird jeder Apparat vor dem Versand mit einem als Normalöl angenommenen leichtflüssigen Vaselinöl geeicht, und die Ergebnisse dieser Eichung bezüglich Tourenzahl, Auslaufzeit, Temperatur usw. dem Apparat in Tabellenform beigegeben. Notwendigenfalls kann solche Eichung im Laufe der Zeit bei vermutlicher Änderung der Meßresultate wiederholt werden.

Die Arbeit mit dem Apparate beim Vergleich zweier Ölsorten [2]) geschieht, wie folgt: zunächst wird die eine Ölsorte eingeführt. Der Apparat wird auf eine Tourenzahl 1800 bis 2000 in der Minute gebracht, um ihn dann bei dieser Tourenzahl einlaufen zu lassen. Durch warmes Wasser in der Kupferschlange oder durch irgend welche Heizung wird eine Temperatur von 40° C hergestellt. Nun bestimme

---

[1]) Hierzu eignet sich ein Winkelthermometer.

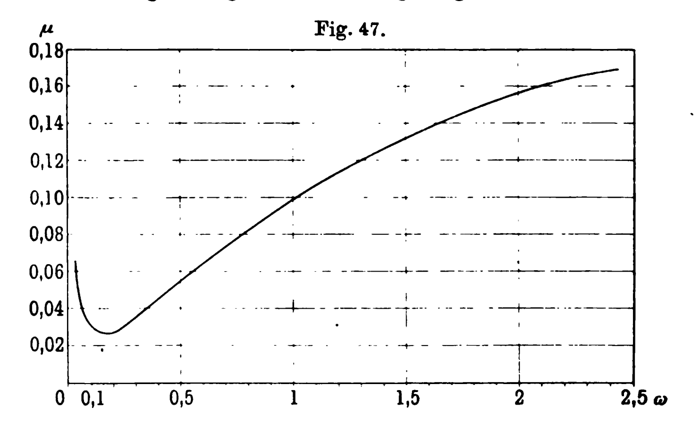
[2]) Für jede Probe ist eine Ölmenge von 0,3 Liter erforderlich; man verlange deshalb für das Laboratorium 1 Liter des Öles.

man die Umlaufzahl des Apparates, kuppele darauf den Antrieb in der oben beschriebenen Weise ab, und beobachte die Zeit der Auskuppelung. Die Umdrehungszahl nimmt allmählich ab, bis der Apparat nach einiger Zeit, je nach der Güte des Öles, zum Stillstand kommt. Diese Zeit in Sekunden ist es, die der Apparat zum Auslaufen von der gemessenen Umlaufzahl benötigt. Nach dem Reinigen des Apparates mit Benzin in beschriebener Weise wird die zweite Ölprobe eingeführt, und die Prüfung in derselben Weise wie beim ersten Öle ausgeführt.

In genau derselben Weise, wie bei flüssigen, läßt sich der Apparat auch zur Untersuchung von konsistenten Fetten benutzen [1]).

Die Theorie des Apparates. Wie gesagt, wird zur Prüfung bzw. Messung die sogenannte Auslaufmethode benutzt, die darauf beruht, daß man dem in Umdrehung versetzten Körper von außen weder Arbeit zuführt, noch nach außen hin abnimmt, so daß die in ihm aufgespeicherte Energie lediglich in Reibung umgesetzt wird.

Fig. 47.



Ist während einer kleinen Zeit T die Tourenzahl von n_1 auf n_2 gefallen, so ist die in der Zwischenzeit in Reibung umgesetzte Energie $A = c(n_1^2 - n_2^2)$, wo c eine Konstante bedeutet; die Reibungsarbeit pro Sekunde $R_m = c\,\frac{n_1^2 - n_2^2}{T}$.

Unter der Zugrundelage dieser Formel kann man, wenn das Trägheitsmoment eines Körpers bekannt ist, den Reibungsverlust sowie den Reibungskoeffizienten bestimmen und alsdann graphisch darstellen.

Legt man nun auf der Abszissenachse (Fig. 47) die Winkelgeschwindigkeiten des rotierenden Körpers, und auf der Ordinatenachse die entsprechenden Reibungskoeffizienten ab, so sieht man, daß der Reibungskoeffizient bei der Geschwindigkeit $= 0$ einen gewissen Wert

[1]) Auch eignet sich der Apparat zur Untersuchung bereits gebrauchten Öles.

besitzt, mit zunehmender Geschwindigkeit stark abnimmt, um dann wieder stetig zuzunehmen. Dieser Minimumpunkt, von dem das Steigen von μ beginnt, ist bei verschiedenen Ölen und Lagern verschieden und liegt zwischen einer Umfangsgeschwindigkeit der Welle von 0,1 bis 0,2 m pro Sekunde.

Der Reibungskoeffizient ist mithin, wegen seiner Veränderlichkeit, als Vergleichsmaßstab verschiedener Öle nicht verwendbar. Es ist hierzu vielmehr nötig, eine neue Konstante r einzuführen, die Reibungskonstante, welche für die Öle wirklich charakteristisch ist, und in folgender Beziehung zum Reibungskoeffizienten steht:

$$\mu = r \,.\, \omega^{0,5}.$$

Diese Formel gilt aber nur für den hinter dem Minimum der μ-Kurve liegenden Kurventeil, nicht aber für den vor dem Minimum liegenden, d. h. nur für Umfangsgeschwindigkeiten der Welle über 0,4 m pro Sekunde. Dieser Umstand findet darin seine Erklärung, daß die im Lager auftretende Reibung sich zusammensetzt:

1. aus der Reibung zwischen Öl und Metall,
2. „ „ „ des Öles in sich.

Bei geringer Geschwindigkeit ist Reibung zwischen Öl und Metall vorhanden, welche die innere Reibung des Öles sogar überwiegt; mit dem Steigen der Geschwindigkeit aber bildet sich sowohl um die Lagerschale, wie um die Welle eine Ölschicht, die an dem Metall festhaftet, so daß nur innere Reibung auftritt. Die μ-Kurve besteht also in diesem Falle aus zwei verschiedenen Ästen, die nur im Minimalpunkte eine gemeinschaftliche Tangente haben.

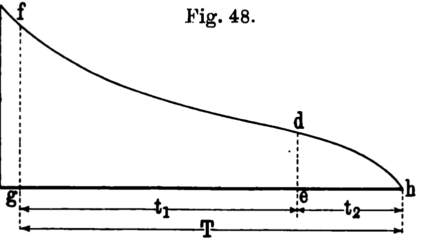


Fig. 48.

Betrachtet man die Auslaufkurve, so entspricht dem Minimum in der Kurve des Reibungskoeffizienten der Wendepunkt in der Auslaufkurve (Fig. 48). Betrachtet man ferner die erwähnten Reibungsverhältnisse im Lager, so sieht man, daß der Ast dh der Auslaufkurve der Reibung von Öl auf Metall entspricht, während der Ast df der inneren Reibung des Öles entspricht. Bei Versuchen mit gleichen Lagern und gleicher Welle wird der erste Teil der Kurve zum zweiten stets im gleichen Verhältnis stehen, da die Reibung von Öl und Metall, wie Öl an sich, im wesentlichen von der für jedes Öl charakteristischen Konstante abhängt.

Deshalb hat man für ein und denselben Apparat für verschiedene Öle das gleiche Verhältnis $\frac{t_1}{t_2}$, mithin auch von $\frac{t_1}{T}$, so daß die Messung der Zeit T einen Vergleichsmaßstab für die innere Reibung der Öle gibt.

Die Versuche lehren, daß die Reibungskonstanten zweier Öle im umgekehrten Verhältnis zu den Auslaufzeiten stehen, also

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{T_2}{T_1}.$$

Die Güte der Schmieröle ist mithin den Auslaufzeiten direkt proportional.

Die Reibungskonstante erschöpft die meisten Fragen, die bei der Prüfung eines Öles in Betracht kommen. Unsere weiteren Betrachtungen über die Vorgänge im Lager sollen nun klarlegen die Abhängigkeiten der Reibungskonstante von einigen praktischen Faktoren[1], deren Funktion die Reibungskonstante ist:

1. vom spezifischen Lagedruck;
2. von der Dicke der Schmierölschicht (dieselbe läßt sich sogar verdoppeln und zwar durch Ersatz der Welle durch eine um ein ganz wenig dünnere Welle);
3. von der Lagerkonstruktion (ganze oder Teillager) und
4. von der Lagertemperatur.

Der Reibungskoeffizient ist bei konstanter Lagertemperatur und konstanter Umlaufgeschwindigkeit dem Lagerdruck indirekt proportional. Darin besteht das Towersche Gesetz, welches mit den Versuchen im Einklange steht. Dieses Gesetz hat aber nur für konstante Schmierschicht Geltung. Bei veränderlicher Schmierschicht herrscht zwischen Schmierschicht und Reibungskoeffizient eine dem Lagerdruck analoge Beziehung. Nun ist aber eine konstante Schmierschicht bei jeder Belastung nur bei ganzen Lagern möglich. Bei Teillagern dagegen variiert die Dicke der Schmierschicht mit dem Lagerdruck.

Bei ganzen Lagern nimmt die Dicke der Schmierschicht mit steigendem Druck oben etwas ab und unten um ebensoviel zu. Die gesamte Reibung, und mithin auch der reduzierte Reibungskoeffizient μ' sind also von der Belastung unabhängig. Bei Teillagern dagegen, wo die Schmierschicht unzusammenhängend ist, nimmt letztere mit steigendem Lagerdruck unten etwas ab, während sie oben unveränderlich bleibt. Die gesamte Reibung und μ' werden also in diesem Falle mit steigender Belastung wachsen. Das Gesagte läßt sich für ganze und Teillager graphisch beweisen. (Literatur siehe oben).

Was schließlich die Abhängigkeit des reduzierten Reibungskoeffizienten μ' von der Lagertemperatur anbelangt, so gilt für dieselbe die Regel von Tower, daß der Reibungskoeffizient der Temperatur umgekehrt proportional ist. Dieser Satz gilt allerdings nicht für die Temperatur 0, da ja dann der Reibungskoeffizient keinen bestimmten

---

[1]) Die Abhängigkeit von der Umlaufgeschwindigkeit der Welle wurde bereits früher erörtert.

Wert hat. Im übrigen aber findet der Satz in den Versuchen seine Bestätigung, und zwar sowohl für Lageröle als für Zylinderöle, bei Temperaturen bis auf ihren Flammpunkt geprüft, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Lageröle			Zylinderöle		
Touren	t^0	μ'	Touren	t^0	μ'
1300	20	0,144	1000	70	0,110
	30	0,107		120	0,067
	50	0,062		180	0,043
900	20	0,125	500	70	0,077
	30	0,088		120	0,045
	50	0,047		180	0,032
500	20	0,083			
	30	0,058			
	50	0,032			

Zuletzt sei noch die Bemerkung gemacht, daß man mit dem Apparate sowohl den auf den Druck 1 kg pro Quadratcentimeter reduzierten Reibungskoeffizienten μ', als die Reibungskonstante r ermitteln kann, und zwar beidemal mittels der Auslaufmethode; demnach hat man:

$$\mu' = K_1 \cdot \frac{n}{T}$$

und

$$r = K_2 \cdot \frac{\sqrt{n}}{T}.$$

In diesen Formeln bedeuten K_1 und K_2 Konstanten, welche jedem Apparate beigefügt werden, und mithin die Bestimmung von μ' und r ermöglichen; n bedeutet die Tourenzahl und T die Dauer der Auslaufperiode in Sekunden.

Sowohl Holde (Untersuchung der Mineralöle und Fette 1905, S. 125) als Richard Kissling (Chem.-Ztg. 1906, S. 152 bis 155) weisen auf manche Mängel des Dettmarschen Ölprüfers hin. Mir persönlich scheint es aber, daß der Apparat, dem so schöne wissenschaftliche Prinzipien zugrunde liegen, es verdient, vervollständigt zu werden; je vollständiger aber die Ausarbeitung eines Gegenstandes, desto geringer die Zahl seiner Mängel.

Die Bestimmung der Viskosität kleiner Flüssigkeitsmengen.

Die meisten Prüfungsmethoden der Mineralöle haben den Übelstand, daß die zur Prüfung notwendige Substanzmenge zu groß ist, als daß man sie beschaffen kann und daß bei manchen Methoden auch die

Ölprobe verdorben und für weitere Untersuchungen untauglich wird. Leidet die Methode der Viskositätsbestimmung nicht an dem zweiten Mangel [1]), so kann ihr doch der erste zum Vorwurf gemacht werden.

Charitschkoff hat sich bei seinen Versuchen über die kalte Fraktionierung, wo er manchmal auf ganz geringe Ölausbeuten stieß, vielfach bemüht, die Viskositätsbestimmung selbst bei geringer Ölmenge zu ermöglichen.

Zu diesem Behufe hat er sich eines Verfahrens bedient, welches dem von Ostwald zur Bestimmung der inneren Reibungskonstante von Flüssigkeiten vorgeschlagenen ähnlich ist. Die Vorrichtung besteht einfach aus einer Pipette von 3 ccm Inhalt, deren unteres Ende von der Mitte in eine Kapillare ausgezogen ist. Stellt man diese Vorrichtung in ein Gefäß mit Wasser von bestimmter Temperatur, so ist sie zur Arbeit bereit.

Die Abbildung und Beschreibung des Ostwaldschen Apparates [2]), sowie einiger sehr zweckmäßiger Abänderungen desselben von Stepanow findet man unter anderen bei Stepanow: „Grundlagen der Lampentheorie“, deutsch von Aisinman (Stuttgart 1906), S. 29 bis 31.

Wie gesagt, hat Charitschkoff die Viskositäten der geringen kalten Fraktionsmengen zur Bestimmung ihres Schmierwertes benutzt. Stepanow ermittelte nach dem Ostwaldschen Verfahren auch die innere Reibung von Leuchtölen, und fand sehr wertvolle Daten, die es beweisen, daß man bei der Beurteilung der Verwendbarkeit eines Öles für Leuchtzwecke nicht nur die betreffende Lampenkonstruktion zu beachten hat, sondern auch die innere Reibung der betreffenden Petrolsorten.

So ergab es sich unter anderen, daß die Grosnyer Destillate bei gleichem spezifischen Gewicht eine geringere innere Reibung haben als die Bakuer Destillate [3]), und diese letzteren eine geringere innere Reibung als die amerikanischen [4]).

Beachtet man aber, daß die Geschwindigkeit des Ölaufstieges im Dochte der inneren Reibung indirekt proportional ist [4]), so überzeugt man sich von der Wichtigkeit der Ostwaldschen Methode und ihrer schönen Abänderungen für die praktisch wichtige Lampenfrage.

Im übrigen sei auf das schöne Werk von Stepanow-Aisinman hingewiesen. — Aber auch aus dem oben beiläufig zitierten sieht man, was die exakte Forschung der Technik geben kann, besonders wenn

---

[1]) Übrigens geht die Ölprobe bei Viskositätsversuchen, namentlich bei erhöhten Temperaturen, ebenfalls verloren. (In neuerer Zeit schlägt man vor die Viskositätsproben bei 150° C und darüber durchzuführen.)

[2]) Die Einrichtung des Apparates ist so einfach, daß ihn jeder wohl zusammenstellen kann. (Eigenschaft der meisten Ostwaldschen Apparate.)

[3]) Stepanow-Aisinman, Grundlagen der Lampentheorie 1906, S. 32.

[4]) Ebenda, S. 146.

man den Nutzen nicht direkt sucht, sondern wenn er sich, nach dem trefflichen Ausdruck Lommels, von selbst als reife Frucht der Erkenntnis ergibt. Ostwald hatte ohne Zweifel nie geahnt, daß sein „Apparat“, aus einer umgekippten, verkorkten Flasche mit Wasser und einer kleinen Pipette bestehend, Fragen über die Konstruktion von langen Rohrleitungen für Erdölprodukte lösen wird, oder die so wichtige Theorie der Lampen in hohem Maße fördern wird. In der Wissenschaft soll das Vorurteil des direkten Suchens nach dem Nutzen aufgegeben werden; denn der Nutzen kann nicht in der Arbeit selbst, sondern in ihren Resultaten gefunden werden.

Nach dieser kurzen Abweichung von dem Problem der inneren Reibung der Öle, die mir der Leser großmütig verzeihen wird, will ich bemerken, daß ich die Übersetzung des Stepanowschen Werkes früher als das russische Original gesehen habe, welches hier leider halb vergessen ist. So schwer ist es, sich in der Literatur zu orientieren, und so schwer finden chemische Kenntnisse Verbreitung.

Indessen ist das Stepanowsche Werk ein Muster exakter physikalisch-chemischer Forschung auf dem Gebiete der Erdölchemie. Das Werk soll durchaus nicht unterschätzt werden, denn damit würde ein Schaden der Wissenschaft verursacht. Herr Aisinman hat sich einen wesentlichen Verdienst um unsere Disziplin durch die Übertragung der Schrift ins Deutsche erworben, desto mehr, daß er manche Ergebnisse der Stepanowschen Arbeit einer Revision unterzieht, und an einer diesbezüglichen Schrift arbeitet.

Für Wasser und einige charakteristische Schmieröle erhielt Charitschkoff folgende Vergleichsresultate:

Viskosität bei 50° C[1]).

Nr.	Name der Flüssigkeiten	Nach Engler		Nach Charitschkoff-Ostwald
		Auslaufdauer in Sekunden	Spezifische Viskosität	
1.	Wasser	53″	1,00	122″
2.	Spindelöl	2′ 20″	2,64	2′ 56″
3.	Maschinenöl	6′ 22″	7,2	13′
4.	Zylinderöl	14′	16,00	80′ 40″

[1]) Auf Wasser von 25° C bezogen.

Zwölftes Kapitel.

Die Ermittelung des Mineralölgehaltes von Pflanzen- und Tierölen.

(Trennung der Mineralöle von verseifbaren Fetten.)

Wegen des bedeutend höheren Preises der verseifbaren Fette gegenüber den Mineralölen kann von Verfälschungen der letzteren mit den ersteren keine Rede sein. Man kann also z. B. von einer Rapsölbeimengung im Vaselinöl nicht sprechen; vielmehr handelt es sich hier um die Ermittelung der relativen Mengen von Mineral- und Pflanzenöl, bzw. um die möglichst genaue quantitative Trennung derselben voneinander.

Kryloff schlägt zu diesem Behufe die Methode von Allen und Thomson vor, die im folgenden besteht.

10 g des zu untersuchenden Öles (Ölgemisches) werden unter Erwärmung mit 50 ccm einer 8 proz. Lösung alkoholischen Kalis versetzt.

Künstliche Bau…

Nr.	Gehalt an Ölen in Prozenten					Spezifisches Gewicht	Fl… pu…
	Mineralöl (Vaselinöl)	Kokosöl	Rapsöl	Ricinusöl	Leinöl		
1.	50	5	35	10	—	0,8943	1…
2.	50	10	30	10	—	0,8944	1…
3.	50	15	25	10	—	0,895	1…
4.	50	20	20	10	—	0,8945	14…
5.	50	25	15	10	—	0,8945	14…
6.	50	30	10	10	—	0,896	14…
7.	**60**	**35**	**5**	—	—	**0,887**	**1…**
8.	55	25	—	5	15	0,894	14…

Zur Vollständigkeit der Lösung werden noch 15 ccm Holzgeist zugesetzt. Unter ständigem Umrühren werden 5 g doppelkohlensauren Natrons in kleinen Portionen in das Kölbchen gebracht und 60 g frisch geglühten Sandes. Der ganze Kolbeninhalt wird am Wasserbade vom Alkohol bis zur Trockne befreit (oder auch auf einem Sandbade, aber nicht über 100° C). Diese letzte Operation nimmt höchstens 20 Minuten in Anspruch.

Der Sand, der die trockene Seife neben dem etwa vorhandenen Mineralöl enthält, wird im Scheidetrichter drei- bis viermal mit Petroleumäther oder Benzin extrahiert.

Den Extraktionsauszug dampft man in einer gewogenen Porzellanschale ab, und zwar bei 50 bis 70° C und bis zum konstanten Gewicht. Die Differenz der Gewichte ergibt die gesuchte Mineralölmenge. Die Methode ist nur bis auf 1 Proz. genau. Die Ungenauigkeit rührt haupt-

ächlich davon her, daß die Säuren, Ester usw. der Mineralöle vom lkoholischen Kali verseift werden, und der Mineralölgehalt geringer usfällt.

Ich habe diese Methode geprüft: die Verseifung geht so rasch von tatten, daß oft eine Erwärmung überflüssig wird. Das Extrahieren des Sandes gehört aber zu den langwierigsten und umständlichsten Operaionen, und muß mit Vorsicht ausgeführt werden.

Wie die Rotationskonstanten zur Prüfung des Mineralölgehaltes ngewandt werden können, werden wir im nächsten Kapitel sehen.

Hier seien nur noch einige interessante Vergleichsdaten von Kryloff angegeben über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Ölmischungen. Diese Daten sind in nachstehender Tabelle zusammengefaßt.

Die Ölmischung Nr. 7 ist, wie gesagt, eine charakteristische künstliche Baumölmischung. Der Kältepunkt und die geringe Jodzahl sind besonders merkwürdig. Der erste macht das Öl, neben der anmutig grünen, von Chlorophyllzusatz herrührenden Farbe, und dem angenehmen

chungen.

kosität	Acidität mg	Verseifungszahl	Ätherzahl	Jodzahl	Anmerkungen
3,7	6	97,3	91,3	47,17	Gute Schmieröle für Metall bearbeitende Maschinen
3,6	6	101,3	95,3	43,55	
3,77	6	105,8	99,8	39,6	
3,4	6	110,0	104,0	33,5	Universalschmieröle, auch Lageröle
3,4	6	114,3	108,3	28,95	
3,3	5,4	118,2	112,8	19,7	
2,7	4,2	101,3	97,1	6,56	Typisches Brennöl
3,0	4,8	105,8	101,0	37,28	Schmieröl

Geruche der zugesetzten Äpfelessenz, dem echten Baumöle (Galipoli) täuschend ähnlich. Die Brenndauer ist ebenfalls befriedigend. Ohne Dochtverkohlung brennt das Öl in der Probelampe über 12 Stunden. Nur die geringe Jodzahl weist sofort auf den hohen Kokosölgehalt[1]) hin. (Jodzahl von reinem Kokosöl = 8,9.)

Ein Zusatz von etwas Ricinusöl soll in einem künstlichen Baumöle niemals fehlen. Die gute Brennfähigkeit des Ricinusöles ermöglicht einen größeren Zusatz von Mineralöl ohne die Brennfähigkeit der Ölmischung zu beeinträchtigen, d. h. ohne in der Flamme Rußbildung hervorzurufen. Zusätze von Leinöl, Leindotteröl usw., sogar geringe, machen Ölmischungen unbrennfähig.

[1]) Verseifungszahl von Kokosöl nach Kryloff = 260.

Dreizehntes Kapitel.

Der Stockpunkt der Schmieröle.

Paraffinhaltige Öle scheiden, wie bekannt, alles Paraffin beim Erkalten aus. Die Ermittelung des Kältepunktes (Stockpunkt, Erstarrungsvermögen, Coldtest) gibt gleichzeitig einen Anhaltspunkt für die vorhandene Paraffinmenge [1]).

Sehr eingehend werden diese Methoden bei Holde beschrieben. Für unsere Zwecke wird es genügen, das einfachste Verfahren hier vorzuführen, welches nicht zeitraubend ist, und für die Praxis genügend befriedigende Resultate gibt. Dieses Verfahren ist das folgende. Das Probeöl wird in ein Reagenzglas gebracht, welches mit einem passend konstruierten Thermometer versehen ist. Alsdann bringt man diese Vorrichtung in ein emailliertes Gefäß mit einer dem gesuchten Kältepunkt angepaßten Salzlösung. Dieses Gefäß wird, damit die Temperatur der Salzlösung nicht steigt, in ein zweites Gefäß gestellt, welches mit gestoßenem Eis und Viehsalz gefüllt ist. Unter dem zeitweisen Neigen des Glases nach momentanem Herausnehmen desselben aus der Kältemischung wird die Konsistenz und die äußere Beschaffenheit des Öles und die Temperatur beobachtet.

Diejenige Temperatur, bei der die Bewegung des Öles beim Neigen des Reagensglases aufhört, wird als Stockpunkt des Öles bezeichnet. In bezug auf den Stockpunkt müssen die wichtigsten Schmieröle folgenden Bedingungen entsprechen:

Tabelle I.

Nr.	Schmieröle	Spez. Gew. bei 15° C	Soll nicht erstarren
1.	Spindelöl	0,896—0,900	Bei — 15° C
2.	Maschinenöl	0,905—0,910	„ — 10° C
3.	Zylinderöl	0,911—0,917	„ + 1° C

Was nun den, gewissen Temperaturen entsprechenden Kältemischungen (Salzlösungen) entspricht, so entnehme ich den von Holde [2]) angegebenen folgende:

Nr.	Für Gefrierpunkte	Die Lösung enthält auf 100 Teile Wasser
1.	— 3° C	13 Teile Kalisalpeter
2.	— 5° C	13 „ „ + 3,3 Teile Kochsalz
3.	— 10° C	22,5 „ Chlorkalium
4.	— 15° C	25 „ Chlorammonium (Salmiak)

[1]) Auch Beimengungen von Pflanzenölen, wie Olivenöl, Rapsöl usw. ruft leichtes Erstarrungsvermögen hervor. Da aber die Pflanzenöle teuerer als die Mineralöle sind, so kommen sie hier nicht in Betracht.

[2]) Holde, Die Untersuchung der Schmiermittel (Berlin 1897), S. 67.

70° C erwärmt. Darauf wird die Masse kräftig im Laufe von drei Minuten geschüttelt und stehen gelassen. Die Laugenschicht wird im Scheidetrichter abgeschieden und in ein Probierglas vom Durchmesser 5/8″ (1″ = 25 mm) filtriert. Zur klaren Laugenlösung wird tropfenweise Salzsäure zugegossen, und zwar bis zur schwach sauren Reaktion. Es tritt dabei eine Trübung ein, nach deren Grad man den Raffiniergrad des Kerosins schätzt. Die Schätzung geschieht in Nummern von 1 bis 6.

Es bedeuten:

Nr. 1. Daß die Laugenlösung auf Säurezusatz wasserhell und durchsichtig ist.

Nr. 2. Daß man durch das Probierglas den feinsten Druck lesen kann.

Nr. 3. Daß man durch das Probierglas nur größere Buchstaben lesen kann.

Nr. 4. Daß größere Buchstaben kaum zu unterscheiden sind.

Nr. 5. Daß die Flüssigkeit undurchsichtig ist, und daß Buchstaben nicht mehr zu unterscheiden sind.

Nr. 6. Daß die Flüssigkeit ganz undurchsichtig ist (trübe).

Ein Kerosin mit einer Natronprobe, schlimmer als 4, wird als unbefriedigend und schlecht erklärt.

Der Grad der Trübheit kann auch mittels einer Chlornatriumlösung festgestellt werden, und zwar mit einem Chlorgehalt von 3 mg im Liter. In dieser Lösung wird die Trübung durch Zusatz von einigen Tropfen Silbernitratlösung hervorgerufen. Daß die Natronprobe, speziell des Kerosins, mit Rücksicht auf die von Heusler und Dennstedt gemachte Entdeckung der Ätherschwefelsäuren im Kerosin nicht mehr ausreichend ist, wurde bereits S. 103 erwähnt.

Die Natronprobe der Schmieröle.

Die zu prüfenden Öle werden unter kräftigem Umrühren mit gleichem Volumen einer Natronlösung vom spez. Gew. 1,02 (2° Bé) ausgekocht, und zwar in einem Probierglas von 1″ Durchmesser und 8 Zoll Länge. Bei einer Temperatur von 70 bis 80° C muß die Laugenschicht sich rasch zu Boden setzen, wobei sie durchsichtig und schwach opaleszierend sein muß. Auch die Ölschicht muß rasch klar werden. Zwischen der Öl- und Wasserschicht darf kein bedeutendes Häutchen entstehen. Der Trübheitsgrad wird auch hier wie bei Kerosin, nach Nummern geschätzt, wobei ein Schmieröl mit einem Trübheitsgrad 4 schon als untauglich erklärt wird.

Die einzelnen Nummern bedeuten:

Nr. 1. Daß die Laugenlösung wasserhell und durchsichtig ist.

Nr. 2. Daß die Laugenlösung nicht ganz durchsichtig ist, daß man aber bei der Dicke des Probierglases von 5/8 Zoll durch dasselbe feinen Druck (Petitdruck) lesen kann.

Nr. 3. Daß man durch das Probierglas größeren Druck lesen kann.
Nr. 4. Daß die Laugenlösung stark opaleszierend ist, und daß man durch dieselbe auch größeren Druck nicht lesen kann.

Fünfzehntes Kapitel.

Die Prüfung der Mineralöle auf die Vollständigkeit der Raffinierung mit Schwefelsäure.

Diese Probe wird nur bei Benzin, Leuchtölen und Solaröl ausgeführt, welches bekanntlich ebenfalls zur Darstellung von Leuchtölen dient.

Benzin wird wie folgt geprüft: In einem Zylinder mit zugeschliffenem Pfropfen werden 10 ccm Benzin mit 5 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. = 1,83) versetzt und drei Minuten lang geschüttelt. Das Gemisch darf nicht braungelb gefärbt werden.

Kerosin prüft man auf folgende Weise: In einen Meßzylinder von 10 ccm Inhalt werden 2,5 ccm H_2SO_4 (1,83) gegossen und 5 ccm des zu prüfenden Kerosins; nach dreiminutigem Ausschütteln und fünfminutigem Stehenlassen darf die Säure nicht braunrot gefärbt werden.

Solaröl, welches bei der Probe mit 5,5 Proz. Schwefelsäure (1,83) raffiniert wird, darf einen Farbenton nicht unter 12 mm bei dem Farbenglas SW des Apparates von Howe geben.

Sechzehntes Kapitel.

Die Probe der Mineralöle auf ihre Neutralität.

Bei Benzin und Leuchtölen wird die Probe folgendermaßen ausgeführt: 300 ccm des Öles werden mit 10 ccm einer violetten Lackmuslösung versetzt und im Laufe von drei Minuten geschüttelt. Die Lackmuslösung darf nicht gerötet werden.

Bei Schmierölen wird die Methode derart modifiziert, daß man sie zuerst mit säurefreiem Benzin verdünnt; man verfährt zu diesem Behufe wie folgt: 200 ccm des zu prüfenden Öles verdünnt man mit dem gleichen Volumen Benzin, setzt 10 ccm der violetten Lackmuslösung zu und schüttelt langsam im Laufe von drei Minuten. Eine schwach alkalische Reaktion ist bei Schmierölen zulässig, nicht aber eine sauere.

Von den quantitativen Methoden der Ermittelung des Säuregehaltes war bereits früher die Rede (S. 97 und 99).

Der in den Kapiteln 16 bis 18 beschriebenen Proben bedienen sich zurzeit die meisten Amts- und Handelslaboratorien in Rußland; unter anderen auch das Laboratorium der Gesellschaft Gebr. Nobel, der ich mehrere wertvolle Daten, Muster usw. zu verdanken habe.

Dritte Abteilung.

Neuere Prüfungsmethoden.

Siebzehntes Kapitel.

Die Prüfung der Mineralöle nach der Methode von Prof. A. P. Lidoff.

Wegen der breiten Verwendung der künstlichen Baumölmischungen, sowie der Mineralöle zur Verfälschung (auch Verbilligung) der Pflanzen- und Tieröle lag der Gedanke nahe, die Mineralöle nach den analytischen Methoden der allgemeinen Fettchemie zu untersuchen. Jedoch geschah dieses erst im Jahre 1900, und zwar durch Prof. Lidoff in Charkow [1]). Haben die Resultate dieser Arbeit vorläufig fast ausschließlich rein theoretische Bedeutung, so mag sie doch hier in kurzen Zügen vorgeführt werden, desto mehr, als die Methode von Lidoff als wissenschaftliche Untersuchungsmethode in neuerer Zeit auf die meisten Produkte des Erdöles ausgedehnt wurde. Besonders viel verdanken wir in dieser Beziehung Charitschkoff [2]).

Lidoff ermittelt bei den Erdölprodukten die charakteristischen analytischen Daten, und zwar:

1. Die Jodzahl nach Hübl.
2. Die Säurezahl. Dieselbe bestimmt Lidoff außer dem üblichen Verfahren auch nach der gasometrischen Methode von Lunge.
3. Die Verseifungszahl nach Köttstorfer.
4. Die Ätherzahl.

Wir wollen nun die Ergebnisse jeder dieser Methoden, sofern sie in der Literatur vorliegen, hier näher besprechen.

Die Jodzahl gibt an, wie viel Prozent Jod ein Fett zu addieren vermag; mithin ist diese Zahl ein Maß für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren usw. Für die Bestimmung dieser Zahl gilt die Methode von Hübl, die bei Benedikt-Ulzer genau beschrieben ist. Hier sei nur erwähnt, daß man die absorbierte Jodmenge in Prozenten der angewandten Fettmenge ausdrückt.

Charitschkoff hat die „heißen" und „kalten" Fraktionen der Grosnyschen Rückstände auf ihre Jodzahlen behufs Vergleich geprüft. Von den heißen Fraktionen wurden 11 geprüft (siehe S. 61):

---

[1]) Prof. A. P. Lidoff, Über die Untersuchung der Rohnaphtha. Zeitschrift für Fettstoffe 1900, Nr. 4 (russisch).

[2]) Siehe S. 72.

Nr.	Spez. Gew.	Jodzahl	Nr.	Spez. Gew.	Jodzahl	Nr.	Spez. Gew.	Jodzahl
1.	0,889	12,83	5.	0,922	12,000	9.	0,953	13,17
2.	0,901	13,58	6.	0,929	11,98	10.	0,963	14,3
3.	0,907	13,58	7.	0,934	13,95	11.	0,983	14,3
4.	0,916	13,96	8.	0,937	14,026			

Parallel ermittelte Charitschkoff einige Jodzahlen der kalten Fraktionen (siehe oben), und zwar:

	Jodzahl
Nr. 9	14,5
Nr. 10	10,3
Leichtes Öl (löslich in Alkohol) . . .	9,2
Vaselin	14,1

Von der Jodzahl der Naphthensäuren in Form ihrer Glyceride, die Charitschkoff bestimmte, war bereits S. 72 die Rede.

Die Jodzahl der Naphthensäuren aus Kerosin ermittelte Lidoff zu 1,4 bis 3,9.

Die Säurezahl gibt die Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten oder die Anzahl Milligramme Kalihydrat für 1 g Fett an, die zur Neutralisation aller in einem Fett befindlichen freien Säuren erforderlich ist. Es ist in vielen Fällen von Wichtigkeit, auch die Menge der mit Wasserdämpfen flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren zu bestimmen, sowie die Menge der löslichen und unlöslichen Säuren.

Wie gesagt, wendet Prof. Lidoff, außer der üblichen Titriermethode zur Ermittelung der Säurezahl, auch die gasometrische Methode von Lunge an. In einem Kölbchen wird die abgewogene Erdölmenge mit einer Lösung von Natriumbicarbonat ausgeschüttelt. Die sich entwickelnde Kohlensäure wird in einer Gasbürette gesammelt, ihr Volumen auf 0 und 760 mm reduziert und gemessen.

Einige Erdöle aus Baku ergaben dabei 2,5 bis 8,2 ccm CO_2.

Interessant sind die Untersuchungen Lidoffs über die Säurezahlen der erwähnten Naphthensäuren [1]) und der aus ihnen gewonnenen Fraktionen.

Die untersuchte Naphthensäureprobe hatte folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht	0,9567
Säurezahl	213
Jodzahl	3,8.

[1]) Njeftjanoje Djelo 1902, S. 304 (russisch).

Bei der fraktionierten Destillation ergaben sie folgende Resultate:

Nr.	Fraktionen	Proz.	Säurezahl	Nr.	Fraktionen	Proz.	Säurezahl
1.	130—180° C	6	24,0	5.	270—290° C	15	**262,0**
2.	180—220° C	6	73,0	6.	290—320° C	38	**264,7**
3.	220—250° C	10	143,9	7.	320—360° C	10	**270,0**
4.	250—270° C	10	217,0	8.	Zersetzungsprod.	—	103,0

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Naphthensäuren aus Kerosin bis 360° C unzersetzt destillieren; ferner aber, was besonders wichtig ist, daß die Fraktionen von 270 bis 360° C die größte Säurezahl aufweisen. Mithin enthalten sie die reinsten Naphthensäuren.

Ermittelt man das Molekulargewicht der Naphthensäuren nach der bekannten Formel $m = \frac{56100}{K}$, wo K = Säurezahl, so ist $m = 211$. Solch einem Molekulargewicht entspricht die Formel $C_{13}H_{24}O_2$.

Im übrigen kommt Lidoff zur Überzeugung, daß die in üblicher Weise aus Kerosin isolierten Naphthensäuren neben letzteren auch Kohlenwasserstoffe, eine phenolartige Substanz usw. enthalten.

Die Verseifungszahl oder die Köttstorfersche Zahl gibt an, wie viel Milligramm Kalihydrat zur vollständigen Verseifung von 1 g Fett erforderlich sind, d. h. die zur Verseifung des Fettes notwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprozenten. Es versteht sich also von selbst, daß hierbei sowohl die Menge der freien Säuren, als die in Form von Estern gebundenen, bestimmt wird. Lidoff bezweckt eben mit seiner Methode, die Anwesenheit solcher esterartigen Verbindungen zu konstatieren [1]).

Zur Ermittelung der Säurezahl wird die Erdölprobe mit einer abgemessenen Menge von alkoholischem Kali [2]) gekocht, worauf eine Rücktitrierung mit $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure stattfindet.

Die Ätherzahl kann bei freie Säuren enthaltenden Erdölen als Differenz zwischen der Köttstorferschen Zahl und der Säurezahl betrachtet werden, d. h. als diejenige Kalihydratmenge, die zur Verseifung der esterartigen Verbindungen des Erdöles notwendig ist.

Das Erdöl aus Grosny erwies folgende Daten in Milligramm KOH auf 1 g Erdöl:

---

[1]) Das würde vielleicht zur Lösung der Frage über die Genesis des Erdöles beitragen.

[2]) Es ist gut, frisch bereitete Lösung von alkoholischem Kali zu gebrauchen, da nur solche farblos sind. Wegen der Beimengungen des Alkohols (Ketone usw.) werden die Lösungen des Kalis mit der Zeit sogar dunkelbraun. Ältere Alkalilösungen müssen eventuell einer Kontrolltitration vor dem Gebrauche unterworfen werden.

1.	Menge der flüchtigen Säuren	1,55
2.	„ „ unflüchtigen Säuren	1,41
3.	Verseifungszahl	7,72
4.	Ätherzahl	4,66

Das Erdöl aus Petrowsk ergab folgende Daten:

1.	Spezifisches Gewicht	0,9502	
2.	Schwefelgehalt	0,352	
3.	Stickstoffgehalt	0,161	
4.	Menge der flüchtigen Säuren	0,28	in Milligramm KOH auf 1 g Erdöl [1]).
5.	Menge der unflüchtigen Säuren	0,08	
6.	Verseifungskoeffizient	16,66	
7.	Ätherzahl	16,30	

Aus dem Gesagten erhellt zur Genüge, daß die Methode von Lidoff unsere Kenntnisse von der chemischen Beschaffenheit des Erdöles und seiner Derivate wesentlich beleuchtet und ergänzt.

Achtzehntes Kapitel.

Die Untersuchung des Erdöles und seiner Destillationsprodukte im polarisierten Lichtstrahl [2]).

Allgemeines und Geschichtliches. Über das optische Verhalten der Erdöle aus Baku und Grosny und ihrer Produkte. Das Verhalten der Erdöle aus Anapa (Kaukasus) und Pennsylvanien gegen das polarisierte Licht. Über das optische Drehungsvermögen einiger Erdölprodukte aus Binagady (Kaukasus). Über rechts- und linksdrehende und inaktive Erdöle. Das optische Phänomen von Tyndall und seine Bedeutung für die Mikrochemie und Geologie der Erdöle, sowie die allgemeine Theorie der Lösungen. Die Kolorimetrie mittels des Polarimeters. Die praktische und theoretische Bedeutung der Polarimetrie der Erdöle. Schlußbetrachtung.

„Die physikalische Chemie ist die Chemie der Zukunft.“ Du Bois-Reymond.

„Ein Wissen fordert immer ein zweites, ein drittes usf.; wir mögen den Baum in seinen Wurzeln und Zweigen verfolgen, eins ergibt sich immer aus dem anderen, und je lebendiger irgend ein Wissen in uns wird, desto mehr sehen wir uns getrieben, es in seinem Zusammenhange auf- und abwärts zu verfolgen.“ („Goethe, Tages- und Jahreshefte“, Ausg. I, Bd. 36, S. 21.)

1. Allgemeines und Geschichtliches.

Die Frage über das optische Drehungsvermögen der Erdöle ist nicht nur von grundlegender Bedeutung für die Stereochemie der

[1]) Diese Daten, dem mehrmals zitierten Werke von Charitschkoff entnommen, dürften wohl von neuem revidiert werden. (Verf.)

[2]) Dieses Kapitel soll hier nur in wesentlichen Zügen behandelt werden. Genauer darauf einzugehen, würde hier zu weit führen. Es soll das Aufgabe einer speziellen Schrift: „Untersuchung der Fette, Öle und Wachsarten im polarisierten Lichtstrahl“ sein.

Erdölderivate, namentlich für die Feststellung des asymmetrisch
Baues ihrer Molekel, sondern auch für die Geologie der Erdöle, ind
in fast unwiderleglicher Weise bewiesen wird, daß die Abstammung d
betreffenden Erdöles nur von Organismen sein kann, gleichgültig ob
Pflanzen oder Tiere wären.

Von diesem Standpunkte ausgehend, untersuchten Markownik
und Ogloblin 1884 die durch Knochenkohle teilweise entfärbte, sog
„weiße kaukasische Naphtha“, sowie die farblosen Destillationsprodu
des Erdöles und fanden keine Ablenkung des polarisierten Lich
strahles durch dieselben. Die Rohnaphtha [1]) war in den Untersuchung
kreis deshalb gezogen, weil bei der Destillation, besonders unter ge
wöhnlichem Atmosphärendruck partielle oder vollständige Racemisati
eintreten kann. (Journal d. russ. physik.-chem. Ges. **15**, 237.)

Diese Tatsache ist aber rasch der Vergessenheit anheimgefalle
und manche konstatierten die Inaktivität der Mineralöle ohne sich au
die Namen der genannten Forscher zu beziehen. (Hans Höfer, „Da
Erdöl und seine Verwandten“, Braunschweig 1888, S. 34.)

Im übrigen herrschte bis auf die jüngste Zeit (1904) ein ganz
merkwürdiger Widerspruch in den Angaben verschiedener Autoren über
das optische Verhalten der Mineralöle. Während die Vertreter der
exakten Chemie, wie Walden, Charitschkoff und Tschugajeff die
theoretische Bedeutung des optischen Drehungsvermögens für die
Mineralölchemie durchaus nicht unterschätzten, verzeichneten einige
Vertreter der technischen Chemie das optische Drehungsvermögen der
Mineralöle als eine Erscheinung, die nur ausnahmsweise zu bemerken
wäre und mithin auch keiner genaueren Untersuchung bedarf. So finden
wir bei Benedikt (1897) eine Angabe, daß die Mineralöle den polarisierten Lichtstrahl nicht ablenken, und daß „nur bei einer Probe [2]) die
ganz geringe Rechtsdrehung von 1,2° wahrgenommen“ war. Pelgry, der
das Kapitel über „Polarisation“ für das bekannte Werk von Holde, 1897,
bearbeitete, gibt nicht einmal den Sinn der Drehung bei den Mineralölen an [3]); diese Tatsache ist um so mehr auffallend, als Pelgry
(Holde, s. S. 80 bis 81) das „Drehungsvermögen von hellem Mineralöl“
nicht fremd ist, und daß er die Drehungskonstanten von 0 bis 1,2°
angibt (+ oder — wird nicht angegeben).

1898 konstatierte P. Soltsien [4]) die Rechtsdrehung der reinen
weißen Paraffinöle (Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1898, S. 223). Er
beobachtete, daß die Rechtsdrehung von $+1^{0}\,10'$ bis $+4^{0}\,11'$ im

---

[1]) Leider geben die genannten Forscher nicht an, was sie unter der „weißen“ Naphtha verstehen. Es wird sich hier wahrscheinlich um das leichteste aller kaukasischen Erdöle handeln, namentlich das aus Ssurachany, welches gelblichbraun ist, und von dem später die Rede sein wird.

[2]) Die Provenienz des Öles wird nicht angegeben.

[3]) Dieser Fehler wird auch in der russischen Literatur wiederholt.

[4]) Siehe auch Chem. Zentralbl. 1898, 1, 869 und II, 455.

0 mm Rohr war, und daß „die Rechtsdrehungen um so größer ren, je höher das spezifische Gewicht der Öle war“.

Aber auch diese relativ junge Tatsache blieb ohne Einfluß auf die oretische und praktische Ölchemie und wurde bald so gut wie vergessen [1]). Wenigstens ist es zu bewundern, ja vielleicht auch zu beuern, daß solch eine genaue und dankbare Untersuchungsmethode, e die polarimetrische, bis jetzt nur relativ geringe Verbreitung hat d Polarimeter in den Laboratorien der Mineralölfabriken fehlen.

Bei Gelegenheit einer Diskussion über die Entstehung des Erdöles nd dafür ist gerade die Frage über das Drehungsvermögen entcheidend) in dem Kaiserlichen Naturforscher-Verein in Moskau erfuhr h von Prof. Tschugajeff (Januar 1904), daß er vor einigen Jahren ine Rechtsdrehung beim flüssigen Vaselinöl beobachtet hat. Als überzeugtem Anhänger des anorganischen Ursprunges von Erdöl schien ir diese Tatsache eher auf einem Zufall zu beruhen; ich dachte vielmehr, diese zufällig beobachtete Drehung sei auf die durch den Raffinierprozeß in das Öl eingeführten Beimengungen zurückzuführen usw.; mit einem Worte, ich vermutete in den etwa drehenden Mineralölen die Anwesenheit sogenannter „zusammengesetzter Komplexe“ im Sinne von Biot und Pasteur, Komplexe, deren einzelne Bestandteile an und für sich inaktiv sind oder andere Drehungen als das Komplex besitzen. — Andererseits aber schien mir die von Tschugajeff mitgeteilte Tatsache, wenn sie richtig wäre, von so großer Tragweite, daß ich mich entschloß, dieselbe an dem Erdöle selbst und an allen seinen Produkten zu kontrollieren, was ich auch Tschugajeff mitteilte.

Die Arbeit begann ich mit einer Exkursion in die diesbezügliche Literatur und fand die oben erwähnten Angaben von Markownikoff und Ogloblin, von Pelgry, Benedikt und Höfer.

Gleichzeitig mit meiner ersten Mitteilung über „die optische Untersuchung des Erdöles und seiner Destillationsprodukte“, in der ich meine ursprünglichen Ansichten über den anorganischen Ursprung der Naphtha im Sinne von Mendelejeff, Byasson, Berthelot aus Carbiden der schweren Metalle, oder im Sinne von Adaduroff [2]), Sabatier, Senderens aus Elementen, auf Grund der Aktivität der Erdöl-

[1]) Ich habe von der Arbeit Soltsiens nicht gewußt, und erst der Mitteilung von Prof. Walden (s. u.) habe ich die Kenntnis dieser Tatsache zu verdanken.

[2]) Nachdem Michael Faraday durch pyrogene Kondensation vom Acetylen auf flüssige Kohlenwasserstoffe und Benzol kam, ist er auch als Urheber der Synthese des Erdöles aus Elementen zu betrachten. Interessant ist es jedenfalls, daß Faraday auch das Erdöl in das Bereich seiner Untersuchungen zog. (Alexander Veith, Das Erdöl und seine Verarbeitung. Bibliographie.)

Näher [illegible] angeführten Theorien einzugehen, ist mit Rücksicht an [illegible] Werkes nicht möglich. Man siehe unter anderen [illegible] r Chem.-Ztg. 1905.

derivate aufgeben mußte, erschien eine Notiz von **Tschugajeff**, in der er nichts gegen die beobachteten Tatsachen habend, doch den ausschließlich organischen Ursprung des Erdöles anzweifelt und eher eine Anhäufung einer Aktivität im Laufe der Jahrtausende auf dem Wege der Evolution zuläßt [1]).

Auf diese Mitteilung **Tschugajeffs** und namentlich auf seine diesbezüglichen Versuche gegen 1900 erwiderte mein hochverehrter Lehrer Prof. Dr. **Walden**, der die Feststellung der Aktivität des Erdöles aufs freudigste begrüßte. Er betonte nämlich, daß er bereits Dezember 1899 bei Gelegenheit des 25 jährigen Jubiläums der Stereochemie und des Doktorgrades von **van 't Hoff** [2]) (1874) die Aktivität des Erdöles und ihre Bedeutung für die Geologie desselben voraussagte, was ihm **van 't Hoff** seinerzeit schriftlich bestätigte. Ferner wies Prof. **Walden** darauf hin, daß die Frage über die Aktivität der Mineralöle durchaus nicht neu ist. Er wies auf die bereits erwähnten und vergessenen Untersuchungen von **Soltsien** (1898) hin. Besonders interessant ist aber die von Prof. **Walden** wieder ins Leben gerufene Tatsache, daß schon der unsterbliche **Biot** [3]) (1835) die Aktivität der Erdölderivate feststellte, und daß er für ein sorgfältig fraktioniertes Produkt, welches er „le naphthe“ nennt, eine spezifische Drehung $\alpha_j = -15{,}21^\circ$ fand (für $l = 200$ mm).

Mit Rücksicht darauf, daß ich [4]) und **Soltsien** Rechtsdrehung der Mineralöle beobachtete, während **Biot** Linksdrehung, meint Prof. **Walden**, daß in der Natur die Existenz von rechts- und linksdrehenden Erdölen, ja vielleicht auch racemisierten Gemischen möglich ist, analog dem, wie das z. B. bei den **Terpentinölen** verschiedener Provenienz der Fall ist. So ist z. B. das russische Terpentinöl wegen der Anwesenheit von d-Pinen rechtsdrehend [5]), während dem Terpentinöl aus französischen Nadelbäumen das l-Pinen eine Linksdrehung verleiht. Auf dieselbe Analogie kam ich, wie wir später sehen werden, auf anderem Wege. Was nun die verschiedenen Werte der Drehung anbetrifft, die bei jedem Beobachter anders ausfallen, so will sie Prof. **Walden** auf einen verschiedenen Racemisationsgrad zurückführen.

Auf die Ansichten **Tschugajeffs** zurückkommend, dem ich, wie gesagt, die Anregung zu dieser dankbaren Arbeit verdanke, will ich sagen, daß dieselben fast voll und ganz von **Charitschkoff** geteilt werden. Speziell um die „**Chemie der naphthabildenden Pro-**

[1]) Journal d. russ. phys.-chem. Ges. [illegible]. Nr. 4 (Protokoll).

[2]) P. Walden, 25 Jahre stereochemischer Forschung. Naturwissenschaftliche Rundschau von Prof. Dr. Sklarek. Berlin 1900. 15. Nr. 12 bis 16.

[3]) Mémoires de l'Académie des Sciences 1835. 13. 140—143. Biot: „Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique“.

[4]) Für Produkte aus Baku, Grosny und Amerika.

[5]) Rechtsdrehend sind auch die amerikanischen, englischen, schwedischen und deutschen Terpentinöle.

›sse" hat sich Charitschkoff dadurch verdient gemacht, daß er die ›it, und namentlich die ungeheuer lange Zeit, als Faktor dieser rozesse einführte. Diese wertvolle Ergänzung unserer Kenntnisse ber die Genesis des Erdöles [1]) warnt uns vor Überschätzung der Beeutung von Experimenten auf diesem hoch interessantem Gebiete. In ieser Beziehung ging aber Charitschkoff so weit, daß er den beühmten Versuchen von Prof. Engler so gut wie gar keine Bedeutung uschreibt, wie ich es bis zur Auffindung der optischen Aktivität der Erdöle ebenfalls getan habe. Die Bedeutung experimenteller Tatsachen cann nicht abgeleugnet werden, und habe ich das meinerseits in der .iteratur ausgesprochen. (Chem.-Ztg. 1905.)

Da aber gerade die Fischlebertrane aktiv sind, und zwar linksdrehend, und da ferner diese den Englerschen Versuchen zugrunde iegen, so habe ich es für richtig gehalten, Prof. Engler darauf aufnerksam zu machen. In freundlichster Weise benachrichtigte er mich, laß er sich veranlaßt sieht, seine diesbezüglichen Arbeiten von neuem n Angriff zu nehmen und daß er mir die Resultate mitteilen wird. Januar 1905 erfuhr ich von ihm, daß eine Veröffentlichung schon kürzich möglich sein wird.

Mich kürzer über diese alte und doch immer neue Frage über die Entstehung des Erdöles zu fassen, war es mir bei allem Wunsche nicht nöglich. Ich betone aber ausdrücklich, daß das Thema in diesem Werke nicht erschöpft werden kann, zumal, daß die Untersuchung sich vorläufig nur auf einige Erdöle beschränkt, und daß auch diese noch weit nicht beendet ist. Der großmütige Leser wird es mir verzeihen, wenn er von diesem Kapitel den Eindruck einer vorläufigen Mitteilung gewinnen wird. Näher darauf kann nur in einer speziellen Monographie eingegangen werden, in der einerseits alle Fette betrachtet werden (in bezug auf ihr optisches Verhalten), und in der andererseits die Entstehungstheorien des Erdöles auf Grund ihrer Aktivität und anderer Eigenschaften mit in Betracht gezogen werden.

2. Das Verhalten der Erdöle aus Baku und Grosny gegen den polarisierten Lichtstrahl.

Beim Beginn der Arbeit hatte ich nur eine geringe Zahl von Erdund Mineralölen in der Hand. Daß ich Grund hatte, sie alle für inaktiv zu halten, habe ich bereits gesagt; desto größer war meine Überraschung, als ich ihre Aktivität beobachtete. Die ersten Versuche bezogen sich auf einige Erdöle aus Baku, Grosny und Amerika. Alle Beobachtungen habe ich ursprünglich im 200 mm-Rohr, und zwar im Apparate von Soleil-Ventzke bestimmt. Alle Resultate sind daher in Saccharimetergraden ausgedrückt (für weißes Auersches Licht und auf eine

[1]) Wie wir später sehen werden, beweist das optische Verhalten der Erdöle vor allem auch das ungeheuer hohe Alter der Erdölbildungen.

Temperatur von 18° C bezogen). Will man die Rotationskonstanten in Winkelgraden ausdrücken, so kann man die bekannte Umsetzungsformel benutzen:

$$100^0 \text{ Ventzke} = 34{,}68^0 \text{ Kreisteilungen.}$$

Um das optische Verhalten mancher dunkeln Öle zu prüfen, und ganz besonders der rohen Erdöle, war eine gewisse Verdünnung (nicht aber, wie man es denken könnte, Entfärbung) notwendig, um ein klares Gesichtsfeld im 200 mm Rohr zu erzielen. Späterhin habe ich es für einfacher gefunden, bei konstanter Konzentration der Lösungen die Rohrlänge zu ändern. In den folgenden Tabellen sind daher die Rotationskonstanten bei Rohrlängen von 200 mm, 100 mm und 50 mm angegeben. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, sind aber alle Daten selbstverständlich auf die Rohrlänge von 200 mm zu reduzieren, für welche Länge das Polarimeter von Soleil-Ventzke bekanntlich konstruiert ist.

Hier seien nur die Rotationskonstanten der charakteristischen Mineralöle vorgeführt, während dieselben für eine große Zahl verschiedener Produkte des Handels im Anhange gegeben werden wird. (Tabelle siehe folgende Seite.)

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß alle Fabrikdestillate des Bakuer Erdöles die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ablenken, und zwar nimmt diese Rotation mit dem spezifischen Gewichte zu. In beachtenswerter Weise ist das Gesichtsfeld des Polarisationsapparates bei den gefärbten Ölen, falls sie gut raffiniert sind (und klar filtriert), ebenso rein und klar, wie bei farblosen Ölen bei gleicher Rohrlänge [1]). Eine Entfärbung mit Spodium ist völlig überflüssig. Das Steigen des Drehungsvermögens mit dem spezifischen Gewichte, mithin auch mit dem Siedepunkte ist in doppelter Beziehung interessant: Erstens ist der anscheinend „additive" Charakter des Drehungsvermögens in diesem Falle auffallend, welches, wie bekannt, den Charakter einer „konstitutiven" Eigenschaft aufweist. Vorläufig ist die die Drehung verursachende Substanz aus den Mineralölen noch nicht isoliert, aber wahrscheinlich sind es die Naphthensäuren. So z. B. sieht man aus der Tabelle, daß die Naphthensäuren aus Kerosin eine größere Rotationskonstante als das Kerosin selbst besitzen. Zweitens sieht man, wie schwer die Erdölderivate zu racemisieren sind, daß sie bei den hohen Temperaturen im Destillierapparate noch solche bedeutende Drehungen aufweisen. Auch die Versuche im Laboratorium haben das Gesagte bestätigt: Ein Vaselinöl mit einer Rotationskonstante + 0,8° (spez. Gew. 0,8657 bei 15° C) wurde direkt über dem Bunsenbrenner erwärmt, und zwar bis zum Beginn des

[1]) Eine Zylinderölprobe besaß eine geringe Opaleszenz und wurde deshalb in Benzollösung filtriert. Eine andere klare Zylinderölprobe erwies ohne weiteres eine Rotation von + 2,8° Ventzke.

Nr. der Objekte	Name d. Öle, ihre Herkunft usw.[1])	Farbe	Spez. Gew. b. 15° C	Rotationskonstante in Ventzke-Graden bei einer Rohrlänge von			Anmerkungen
				200 mm	100 mm	50 mm	
	Helle Produkte aus Bakuer Erdöl.						
1.	Kerosin	farblose Öle	0,8252	+ 0,3°	—	—	
2.	Astralin	ver-	0,8323	+ 0,2°	—	—	
3.	Pyronaphth	schiedenen	0,8622	+ 0,5°	—	—	
4.	Vaselinöl	Farbentons	0,8685	+ 1,0°	—	—	
	Gefärbte Produkte aus Bakuer Erdöl.						
5.	Spindelöl	strohgelb	0,8985	+ 2,3°	—	—	
6.	Maschinenöl	orangerot	0,9077	+ 3,6°	—	+ 0,9°	
7.	Zylinderöl (25 proz. Lösg. in C_6H_6)	braun	0,9104	—	—	etwa + 0,2°	
	Bakuer Rohnaphtha.	dunkelbraun	0,8760	—	—	—	Flammpunkt 48° C.
8.	4 proz. Lösung in Benzin	durch-	—	fast undurch-	—	—	
9.	2 " " " "	sichtige,	—	lässig für den	—	—	
10.	1 " " " "	gelb-	—	Lichtstrahl	—	—	Bei Lösungen im Benzin ist seine eigene Rotation + 0,3° in Abzug zu bringen.
11.	1/2 " " " "	gefärbte	—	etwa + 0,4°	—	—	
12.	3/8 " " " "	Flüssig-	—	" + 0,37°	—	—	
13.	1/2 " " " Benzol	keiten	—	" + 0,1°	—	—	
	Bakuer Residuen.	schwarzgrün	0,9030	—	—	—	Flammpunkt 85° C.
14.	1/2 proz. Lösung in Benzin	gelb,	—	Gesichtsfeld unsichtbar	—	—	
15.	1/4 " " " "	durch-	—	Lichtspuren durchgelassen	—	—	+ 0,3° abzuziehen.
16.	1/8 " " " "	sichtig	—	+ 0,3°	—	—	
	Bakuer Goudron.	schwarz	0,9504	—	—	—	Ohne Dichroismus.
17.	1/2 proz. Lösung in Benzol	dunkel-	—	—	—	undurchlässig	
18.	1/4 " " " "	orange	—	—	—	f. d Lichtstrahl	Deutlicher
19.	1/8 " " " "	orange	—	—	undurchlässig für den Strahl	schwach rechtsdrehend, Gesichtsfeld unklar	Dichroismus.
	Naphthensäuren (Baku).		b. 20° C				
1.	Säuren aus Kerosin [2])	gelblichweiß	0,9629	+ 0,55°	—	—	Durchdringender Geruch.

[1]) Im Anhange wird eine Reihe von Zwischenwerten zwischen + 0,5° und + 1,0° und zwischen + 1° und + 2,3° gegeben werden

Siedens, das Öl wurde gelb, die Rotationskonstante blieb aber unveränderlich. Eine andere Vaselinölprobe stand bei Abwesenheit des Lichtes drei Jahre (1901 bis 1904), wurde ganz gelb, wobei alle Beimengungen zu Boden fielen; als Rotationskonstante erwies sich aber diejenige (+ 0,7°), die dem spezifischen Gewichte des Öles nach (0,8642 bei 15° C) zu erwarten wäre. Mit Rücksicht auf das Verhalten bei hoher Temperatur und auf das hohe Alter der Erdölbildungen ist die Beständigkeit der Mineralöle unter dem Einflusse der Zeit verständlich.

Beachtet man schließlich, daß auch das Zylinderöl aktiv ist, so sieht man, daß die Aktivität sich nicht nur auf die Destillate, sondern auch auf ihre Rektifikationsprodukte erstreckt.

Am auffallendsten ist aber das Verhalten der hellgelben, durchsichtigen Lösungen von rohem Erdöl in farblosen, inaktiven Lösungsmitteln, wie Benzol usw. gegen den polarisierten Lichtstrahl im Gegensatze zum gewöhnlichen Sonnenlicht. Während diese Lösungen das gewöhnliche Sonnenlicht bei einer Rohrlänge von 200 mm noch gut durchlassen, und man durch das Röhrchen die benachbarten Gegenstände deutlich unterscheiden kann, wird das Gesichtsfeld im Polarisationsapparate erst bei einer Konzentration von $^1/_2$ Proz. Rohnaphtha sichtbar. Bei höheren Konzentrationen ist das Gesichtsfeld völlig verdeckt. Man sieht also, daß die wenigen Erdöltropfen dem polarisierten Lichtstrahl gewisse Hindernisse bei seinem Durchgang bieten. Die Rohnaphtha erscheint mithin vom physikalisch-chemischen Standpunkte als eine inhomogene Flüssigkeit. Ich glaube annehmen zu dürfen, daß diese Inhomogenität von feinsten Kohlenstoffpartikelchen herrührt, welche ich nunmehr „Molekularkohlenstoff“ nennen möchte. Die übliche Unterscheidung der Residuen vom Roherdöl, namentlich die, daß die ersteren im Gegensatz zur letzteren suspendierten Kohlenstoff enthalten, erscheint nicht mehr haltbar. Wir müssen vielmehr annehmen, daß der Unterschied zwischen Residuen und Naphtha ein rein gradueller ist, in dem Residuen einen größeren Gehalt an „Molekularkohlenstoff“ aufweisen als die Rohnaphtha. Den höchsten Gehalt an „Molekularkohlenstoff“ weist, wie man sieht, das Goudron auf, d. h. der Rückstand in der Destillierblase nach dem Abtreiben von Maschinenöl, in welcher Stadie der Rückstand eine hohe Verkohlungsstufe erreichen mußte. Goudron wird erst bei Konzentrationen von $^1/_8$ Proz. und einer Rohrlänge von 50 mm für den polarisierten Strahl durchlässig, also nur bei einer Konzentration von $^1/_{32}$ Proz.

Auf dieses merkwürdige Phänomen werden wir noch später zurückkommen.

Die Ergebnisse der polarimetrischen Prüfung der Grosnyschen Erdölderivate, sofern sie zurzeit vorhanden waren, mögen in einer speziellen Tabelle auf folgender Seite zusammengefaßt werden.

Rotationskonstanten Grosnyer Erd- und Mineralöle.

Nr. der Objekte	Name der Öle, ihre Provenienz usw.	Farbe	Spez. Gew. b. 15° C	Rotationskonstanten in Ventzke-Graden bei einer Rohrlänge von			Anmerkungen
				200 mm	100 mm	50 mm	
	Helle Produkte aus Grosnyer Erdöl.						
1.	Petroleumäther	farblos	0,6556	+ 0,3°	—	—	
2.	Benzin	farblos	0,7036	+ 0,2°	—	—	
3.	Ligroin	farblos	0,7385	+ 0,25°	—	—	
4.	Kerosin	farblos	0,8041	+ 0,2°	—	—	
	Natürliche Naphtha aus Grosny.	braunschwarz	0,8707	—	—	—	Dichroismus.
5.	2 proz. Lösung d. Rohöles in Benzol	dunkelbraun	—	—	—	Für den Lichtstrahl undurchdringlich	
6.	1 „ „ „ „ „ „	dunkelbraun	—	—	—	Für den Lichtstrahl undurchdringlich	
7.	1/2 „ „ „ „ „ „	dunkelorange	—	—	—	Für den Lichtstrahl undurchdringlich	
8.	1/4 „ „ „ „ „ „	orange	—	—	—	läßt Lichtspuren durch	
9.	1/12 „ „ „ „ „ „	hellorange	—	läßt Lichtspuren durch	schwach rechtsdrehend. Klares Gesichtsfeld	—	Vom ursprünglichen Dichroismus blieben nur Spuren.

Die Daten dieser Tabelle sind nicht minder lehrreich als die der ersten. Mit Rücksicht auf den genetischen Zusammenhang zwischen den Haupttypen der kaukasischen Erdöle, der sich aus der kalten Fraktionierung nach Charitschkoff ergibt, kann man die Resultate beider Tabellen, wie folgt, zusammenfassen:

Sämtliche Destillate der Erdöle aus Baku und Grosny[1] vom Petroleumäther (0,6556) bis zum „hellen“ Zylinderöl (0,9104) sind optisch aktiv und zwar rechtsdrehend.

Eine vergleichende optische Untersuchung der heißen und kalten Fraktionen des Erdöles hat mit meiner Genehmigung Herr Langowoi, Professor an der technischen Hochschule zu Moskau, übernommen.

Das Verhalten der Grosnyschen Rohnaphtha im polarisierten Lichtstrahle bedarf keiner Erläuterung; man sieht, daß sie dem polarisierten Licht noch größeren Widerstand bietet als das Erdöl aus Baku; ihr Gehalt an „Molekularkohlenstoff“, mithin auch ihr Grad der natürlichen Verkohlung ist also bedeutend größer.

3. Das Verhalten der Erdöle aus Anapa (Kaukasus) und Pennsylvanien gegen den polarisierten Lichtstrahl.

Auf die analoge chemische Zusammensetzung der Erdöle aus Anapa und Pennsylvanien wiesen bereits Charitschkoff und Akunianz hin[2]) und war davon früher die Rede. Es lag wohl der Gedanke nahe, zu sehen, ob nun auch eine optische Analogie dieser beiden Erdöle sich feststellen läßt.

Die Ergebnisse der fraktionierten Destillation der beiden Erdöle sind auf S. 54 angegeben. Auffallend ist auch die äußere Ähnlichkeit der beiden Erdöle. Bei fast gleichem spezifischen Gewicht besitzen sie auch fast gleiche Farbe und gleichen Grad von Dichroismus, sind beide leicht bewegliche Flüssigkeiten, was aber besonders wichtig ist, sie sind beide im dünnen (mittel) Strahl durchsichtig. Entwässert man diese Erdöle etwa mit wasserfreiem Na_2SO_4 und filtriert, so erscheint jeder Tropfen beider Erdöle rot und völlig durchsichtig. Darin besteht ein wesentlicher, äußerer Unterschied von den Erdölen aus Baku und Grosny.

---

[1]) Schmieröle werden zurzeit in Grosny nicht fabriziert. Ihre Darstellung im Laboratorium ist so gut wie unerreichbar. Der Liebenswürdigkeit Charitschkoffs verdanke ich jedoch einige diesbezügliche Präparate, die ich jetzt untersuche. Es sind das Fraktionen, die in seiner Magisterdissertation beschrieben und in einer kleinen Laboratoriumsblase dargestellt wurden. (S. 61.)

[2]) Sie beschrieben dieses Erdöl unter dem Namen des „Kubinschen Erdöles“.

Nr. des Objektes	Name der Öle, ihre Provenienz usw.	Farbe	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Rotationskonstanten in Graden nach Ventzke bei einer Rohrlänge von			Anmerkungen
				200 mm	100 mm	50 mm	
1.	5 proz. Lösung des Anapaöles in C_6H_6	dunkelorange	—	undurchdr.	mattes Feld	klares Feld	Deutlicher Dichroismus
2.	Fraktion bis 125° C	farblos	0,7283	+ 0,3	—	—	
3.	„ 125 bis 200° C	farblos	0,7761	+ 0,2	—	—	
4.	„ 200 „ 270° C	Stich ins Gelbe	0,8410	+ 0,2	—	—	
5.	„ 270 „ 280° C [2])	gelblich	—	—	—	—	

Tabelle II. Die Rotationskonstanten der Erd- und Mineralöle aus Pennsylvanien [3]).

Nr. des Objektes	Name der Öle, ihre Provenienz usw.	Farbe	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Rotationskonstanten in Graden von Ventzke bei einer Rohrlänge von			Anmerkungen
				200 mm	100 mm	50 mm	
	Pennsylvanische Öle						
1.	10 proz. Lösung des Rohöles in C_6H_6	braun	—	undurchdringl. f. d. Strahl		<+ 0,1	Deutlicher Dichroismus
2.	Fraktion 80 bis 110° C	farblos, ohne Dichroismus	0,7225	—	<+ 0,1	—	
3.	„ 110 „ 200° C	farblos, ohne Dichroismus	0,7744	+ 0,2	—	—	
4.	„ 200 „ 250° C	farblos, ohne Dichroismus	0,8140	—	+ 0,1	—	Stich ins Gelbe
5.	3 proz. Lösung des Rückstandes in C_6H_6	dunkelbraun	—	undurchdringl. f. d. Strahl		+ 0,1	Stark. Dichroism.

[1]) Von diesem Fundorte wurden Öle aus sechs Bohrlöchern destilliert, und haben sich 20 Destillate als rechtsdrehend erwiesen.

[2]) Für die Untersuchung ungenügende Menge.

[3]) Die Möglichkeit dieser Arbeit habe ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Magister Paul Dworkowitsch in London, Redakteur des „The Petroleum-Review“, zu verdanken, der mir 200 g Pennsylvanischen Rohöles zur Verfügung stellte.

Aus Tabelle I ersehen wir, daß auch die Destillate des Anapa-erdöles rechtsdrehend sind. Interessant ist nur, daß diese Rechtsdrehung den Laboratoriumsdestillaten eigen ist, direkt wie sie aus dem Liebigschen Kühler kommen, also den unraffinierten Destillaten, die bei der Darstellung im Laboratorium fast alle bis 250° C farblos ausfallen, Spuren von Dichroismus nur ausnahmsweise aufweisen und nur mit der Zeit verharzen und dunkel werden. Aus dem Gesagten folgt, daß meine ursprüngliche Annahme der „zusammengesetzten Komplexe" im Sinne von Biot und Pasteur als Ursache der Aktivität in Mineralölen von selbst ihre Stichhaltigkeit verliert.

Von amerikanischen Erdölen und ihren Produkten wurden vorläufig untersucht: 1. die Pennsylvanische Naphtha und ihre Produkte und 2. einige Schmieröle der Vacuum-Oil-Company in Rochester. Die Rotationsdaten der ersteren sind in der Tabelle II, S. 183, zusammengefaßt.

Wie man sieht, sind also auch die pennsylvanischen Laboratoriumsdestillate optisch aktiv, und rührt auch hier diese Aktivität weder von der Destillation mit überhitztem Wasserdampf, noch vom Raffinierprozeß her. Die Aktivität ist vielmehr eine den Destillaten an und für sich innewohnende Eigenschaft. Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß die natürliche pennsylvanische Naphtha etwa viermal ärmer an kohligen Substanzen ist, als die aus Baku, was einen wesentlichen Unterschied bedeutet: die natürliche Verkohlung ist in dem pennsylvanischen Erdöl nicht so weit, wie in dem Bakuer fortgeschritten; vielleicht läßt sich darauf auch der größere Gehalt des pennsylvanischen Erdöles an leichten Destillaten erklären. An den Eigenschaften des Rückstandes sieht man, daß, je weiter die die Destillation begleitende partielle Verkohlung fortschreitet, um so mehr kohlige Substanzen entstehen, und um so größer die Undurchsichtigkeit für das polarisierte Licht, um so größer die Inhomogenität der Flüssigkeit (der Lösung). Tabelle II auf S. 183. Fassen wir nun zum Schluß auch die Rotationsdaten amerikanischer Schmieröle tabellarisch auf folgender Seite zusammen.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß auch die amerikanischen Schmieröldestillate, sofern sie nicht racemisiert sind, Aktivität aufweisen. Nur scheint es, soweit die vorläufigen Versuche ausreichen, daß die Aktivität der höheren Fraktionen amerikanischen Erdöles etwa achtmal kleiner ist, als die der entsprechenden kaukasischen Produkte. Professor Tschugajeff führt diese Tatsache auf die bekannten Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung des Pennsylvanischen und Bakuschen Erdöles zurück.

Daß man in der Praxis auf solche Weise die Provenienz eines Öles, vorausgesetzt, daß es nicht racemisiert ist, so ableiten kann, versteht sich von selbst. So habe ich z. B. mehrmals bei manchen hellen

Optisches Verhalten einiger amerikanischer Schmieröle.

Nr. des Objektes	Name der Öle, ihre Provenienz usw.	Farbe	Spezifisches Gewicht bei 15° C	Rotationskonstanten in Graden von Ventzke bei einer Rohrlänge von			Anmerkungen
				200 mm	100 mm	50 mm	
	Amerikanische Schmieröle der Vacuum-Oil-Company.						
1.	„Viscolite" (für Ring- u. Zwirnspindel)	hellgelb	0,8553	+ 0,4	—	—	
2.	„Elektra" (für Motore und Dynamo)	weinrot	0,8733	undurchdr.	+ 0,1	—	
3.	„Arctik-Maschinenöl" (für Selfaktoren)	dunkelorange	0,8825	—	unkl. Feld	inaktiv	
4.	„Viskolite" (für schwere Lager) . . .	dunkelrot	0,8842	—	—	undurchdr.	
5.	„Etna" (Ringschmierlager, leichte Transmissionslager)	„	0,9032	—	undurchdr.	inaktiv	
6.	Zylinderöl „600 W" } 1 proz. Lösungen	braunschwarz	0,9030	undurchläss.	—	unkl. Feld	
7.	„ „Hecla" } in C_6H_6 [1])	fast schwarz	0,9137	unklares Feld	—	—	
8.	„ „ ½ proz. Lösung in C_6H_6	rot	—	schwach rechtsdr.	—	—	
	Amerikanische Schmieröle anderer Fabriken.						
9.	„Lubrikating-Oil" [2])	dunkelorange	0,9025	+ 0,4	—	—	

[1]) Die Farbe dieser Lösungen ist rotbraun. Das spezifische Gewicht der Lösungen kommt nicht in Betracht, und wurde nicht bestimmt.

[2]) Bezogen von Joseph Lukas in Birmingham.

Ölen für feine Mechanismen, Ölen, die auf den Markt als amerika gebracht, und zu hohem Preise verkauft wurden, genau da spezifische Gewicht und genau dieselbe Drehung beobachtet wie b Bakuer Ölen. Das kann doch nicht auf Zufall zurückgeführt w Es ist beachtenswert, daß manche solcher „teueren“ Öle in Fl à 8 ccm verkauft werden, so daß das spezifische Gewicht nur n Pyknometer bestimmt werden muß, während die Ermittelung Drehung nur im Röhrchen von 50 mm Länge durchgeführt w kann[1]). Die Ermittelung des Drehungsvermögens ist damit gut, daß sie geringe Substanzmengen erfordert, d genau ist, und die Substanz dabei nicht verloren geht.

4. Über das optische Drehungsvermögen einiger Produ aus Binagady (Kaukasus).

Die Naphtha aus Binagady wird erst seit etwa sechs Jahre arbeitet. In der Literatur wurde sie erst Januar 1905 von Nastju beschrieben. (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1905, Protokoll N

Das Rohöl hat folgende Destillatausbeuten ergeben:

Fraktionen	Spez. Gew. bei 15° C [2])	Proz.	Anmerkungen
Bis 125° C . . .	0,7291	5,2	Das Erdöl aus Binagady hat ein Gew. von 0,913 und stellt eine s bewegliche Flüssigkeit dar mit grünen Schimmer und unangenel Geruch. Kerosinausbeute b 26,6 Proz. Spez. Gew. der stände = 0,936; Flammpunkt selben 104° C; Paraffingehalt des öles = 0,02 Proz.
125 bis 270° C .	0,8372	26,6	
270 „ 285° C .	0,8983	3,6	
Rückstand . .	—	63,4	
Verlust	—	1,2	
Summa	—	100,0	

Der Güte von Prof. Tschugajeff verdanke ich zwei Dest dieses Erdöles, die folgende Eigenschaften aufwiesen:

Nr.	Fraktionen	Farbe	Spez. Gew. bei 15° C	Rotationskonstan in saccharim. Gr bei einer Rohrlä von 200 mm
1.	190—195° C bei 28 mm	fast farblos	0,8977	+ 0,4
2.	195—210° C „ 28 „		0,9090	+ 0,6

Indem ich noch die Gelegenheit, dieses Erdöl auf seine optis Eigenschaften zu untersuchen, auszunutzen beabsichtige, [illegible] man auf die Aktivität des Rohöles aus der der er[illegible] schließen kann.

[1]) Im übrigen sei auf den diesbezüglichen A[illegible]

[2]) Und auf Wasser von 15° [illegible]

Über das optische Verhalten der galizischen Erdölprodukte.

Ich habe bereits erwähnt, daß Prof. Engler seine Arbeiten über › Synthese des Erdöles von neuem in Angriff nahm, um das optische ırhalten seiner durch passende Destillation der Fischtrane erzielten ·odukte zu untersuchen.

Dem „Chemik Polski" (3. Mai 1905) entnehme ich mit größter :eude, daß Herr Br. Pawlewsky im Anschluß an die von mir be›nnene Arbeit das galizische Erdöl einer optischen Untersuchung ıterzog [1]).

Die vorläufige Mitteilung von Pawlewsky besteht wesentlich im lgenden. Vor allen Dingen bewundert Herr Pawlewsky meine ›tischen Daten, da er vor mehreren Jahren das galizische rdöl als völlig inaktiv fand, indem keine einzige der von ihm ntersuchten Fraktionen irgend eine Ablenkung des polarisierten Licht:rahles aufwies.

Nach dem Erscheinen meiner ersten Publikationen sah sich Pawewsky veranlaßt, die Untersuchung auf das galizische Erdöl auszulehnen. Als Objekte für seine Untersuchungen wurden vorläufig ;ewählt: galizisches Ligroin, Kaiseröl, Standardöl, Ökonomieöl usw. Alle diese Produkte erwiesen sich sowohl im Polaristrobometer von Wild (Rohrlänge 220 mm), als im Apparat von Laurent (200 mm) als inaktiv, ungeachtet dessen, daß diese beiden Apparate empfindlicher sind als der von Soleil-Ventzke, dessen ich mich bei meinen Arbeiten vorläufig bediene.

Vor kurzem aber gelang es Pawlewsky, doch geringe Ablenkungen des polarisierten Lichtstrahls zu bemerken [2]), und setzt er seine Arbeit fort.

Die geringen Drehungen der leichten Fraktionen im Apparat von Soleil-Ventzke läßt Pawlewsky auf die Möglichkeit von optischen Täuschungen gerade bei dieser Anordnung zurückführen.

Man sieht also, daß es mit den galizischen Erdölen ebenso wie mit den kaukasischen geht. In letzteren gelang es anfänglich (1884) Markownikoff und Ogloblin keine Ablenkungen zu beobachten. Jetzt wissen wir, daß gerade die schwersten Fraktionen vom höchsten Siedepunkte, größtem spezifischen Gewicht und tiefster Färbung die größten Ablenkungen bis auf + 3,6° (saccharimetrisch) aufweisen, was doch in keiner Weise auf „Täuschungen" zurückzuführen wäre. [illegible] die genannten Forscher, wie auch Herr Pawlewsky, [illegible] Produkten zu tun? Wir wissen ja, daß es mit Hilfe

[1]) [illegible]tycznej produktów naftowych. Przez Br. Pawlew[illegible]ki 1905, p. 337. Warschau.)

[2]) [illegible]r Weise erscheint auch die etwaige Inaktivität des [illegible]es anderen Erdöles als durchaus möglich. (S. 188.)

der „heißen“ Fraktionierung im Laboratorium nur gelang, ein Dr
sämtlicher Naphthadestillate zu erzielen, während die übrigen Prod
im Laboratorium schwer darzustellen sind.

Im übrigen verweise ich auf die erwähnte Originalabhandlung
Herrn **Pawlewsky**.

6. Über rechts- und linksdrehende und inaktive Erdöle

Wie bereits erwähnt, hat Prof. Walden 1899 auf die h
interessante, von Biot 1835 gemachte und leider vergessen gew
Beobachtung hingewiesen, daß man aus den betreffenden Erdölen li
drehende Derivate herausdestillieren kann.

Es gelang namentlich Biot ein gut fraktioniertes Produkt zu i
lieren, welches linksdrehend war: $\alpha_\gamma = -15{,}21^0$.

Diese historisch denkwürdige Tatsache gibt zu folgenden Gedank
Veranlassung. Nach dem Grundsatze der Lehre von der optischen I
merie muß jeder rechtsdrehenden Verbindung ein linksdrehendes Ant
pod entsprechen, und umgekehrt.

Ferner muß sich aus den molekularen Mengen beider aktiv
Antipoden das inaktive Gemisch darstellen lassen. Schließlich könn
aktive Erdölderivate theoretisch inaktiviert werden. Das aber vorläuf
diese Racemisation nur schwer von statten geht, habe ich bereit
gesagt.

Nach dem obigen kann man sich recht gut auch inaktive Erdöle
vorstellen; dieselben kann man entweder von vornherein aus inaktiven
anorganischen Substanzen entstehen lassen oder sich vorstellen als
aktive Substanzen, die später racemisiert wurden [1]).

Zuletzt sei noch der Möglichkeit der Spaltung der inaktiven Erdölderivate in die aktiven Antipoden nach den Methoden von Pasteur erwähnt, oder des Überganges von einem rechts- oder linksdrehenden Derivat zu dem mit entgegengesetztem Zeichen der Drehung nach Walden.

Daß wir zurzeit noch fern sind von all den erwähnten Problemen, daß die Arbeit noch aus dem Anfangsstadium nicht weit fortgeschritten ist, liegt auf der Hand. Das Gesagte hat nur den Zweck, neue Arbeiten in dieser Richtung hervorzurufen, denn je mehr Arbeiter auf irgend einem Gebiet, desto größer der Fortschritt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß wir in kurzem von einer Stereochemie der Erdölderivate werden sprechen können, und daß die Zahl der zurzeit bekannten Naphthene usw. mindestens verdreifacht werden wird, denn jeder Verbindung entsprechen, je nach der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome drei oder mehr optischer Isomere.

---

[1]) Diese hochwichtige Frage würde sich wohl schwer entscheiden lassen.

Über das optische Phänomen von Tyndall und seine Be-[illegible]tung für die Mikrochemie und Geologie der Erdöle und die allgemeine Theorie der Lösungen [1]).

Auch hierüber will ich mich hier nur kurz fassen, da das Material [illegible]h so weit ausdehnt, daß es nur Gegenstand einer speziellen Mono-[illegible]phie sein kann.

Als ich beobachtete, daß nur wenige Erdöltröpfchen das Gesichts-[illegible]d eines farblosen Lösungsmittels im Polarisationsapparate zu ver-[illegible]ken vermögen, während gerade die dunkelgefärbten Schmieröl-[illegible]tillate die größte Drehung bei völlig klarem Gesichtsfelde aufweisen, [illegible]ien mir diese Erscheinung geradezu phänomenal. Ich konnte nicht [illegible]greifen, warum eine kaum merklich gelb gefärbte Erdöllösung in [illegible]nzol ein unklares, mattes Gesichtsfeld zeigt, bzw. wird dasselbe bei [illegible]er gewissen Konzentration ganz verdeckt, während orangerote Öle [illegible]i derselben Rohrlänge von 200 mm den polarisierten Lichtstrahl so [illegible]t durchlassen.

Meine ersten Schlüsse, die ich daraus zog, waren die natürlichen [illegible]erkohlungsprodukte in der Rohnaphtha und die Produkte einer un-[illegible]weifelhaften Verkohlung in Residuen, Goudron usw. Charitschkoff [illegible]ill meinen „Molekularkohlenstoff“ im Erdöle nicht direkt anerkennen [2]). [illegible]r meint, daß erstens die Anwesenheit von reinen Kohlenstoffpartikel-[illegible]chen (C) bewiesen werden müsse, und daß zweitens das Gesichtsfeld auch von anderen dunkelgefärbten Substanzen, allerdings mit hohem Kohlenstoffgehalte, die aber auch Schwefel, Stickstoff usw. enthalten können, verdeckt werden kann. Mit Rücksicht darauf, daß ich zurzeit eine große Zahl anderer Substanzen beobachtet habe, wie Chlorophyll [3]) usw., die sich ebenfalls dem polarisierten Licht eigentümlich verhalten, muß ich annehmen, daß die Ansichten Charitschkoffs nicht unbegründet erscheinen, und zwar auch deshalb, weil die Ausscheidung von „molekularem C“ von einer gleichzeitigen Wasserstoffentwickelung begleitet werden müßte, was doch durchaus nicht bewiesen ist.

Da aber bis zur letzten Zeit nur die im polarisierten Lichtstrahl durchsichtigen Substanzen untersucht wurden, so war

---

[1]) Vor kurzem habe ich dieses Thema dem II. internationalen Petroleum-Kongreß in Liége (1905) vorgelegt. (Chem.-Ztg. 1905, Nr. 55, S. 743.) In meiner Abwesenheit war Herr Huchmann, Direktor der Rothschildschen Raffinerie in Baku, so freundlich, die Arbeit zu verlesen.

[2]) Nach einer brieflichen Mitteilung.

[3]) Diese Erscheinung hat auch Prof. Leon Marchlewsky in Krakau, wie er mir brieflich mitteilte, beobachtet, und gab sie ihm Veranlassung die Untersuchung bis auf weiteres zu unterbrechen. Mit Genehmigung des Herrn Marchlewsky setze ich die Arbeit nach verschiedenen Richtungen hin fort.

Tabelle der Durchsichtigkeit im polarisierten Lichtstrahl[1]).

Nr.	Objekt	Konzentration der Benzollösungen in Prozenten (maximale), bei der der Strahl bei einer Rohrlänge von 200 mm noch durchgeht	Anmerkungen
1.	Erdöl aus Baku	$^1/_2$	
2.	Residuen aus Baku . . .	$^1/_8$	
3.	Goudron aus Baku . . .	$^1/_{32}$	Der Dichroismus des Goudrons tritt nur in Lösungen auf. (S. 192 bis 193.)
4.	Erdöl aus Grosny . . .	$^1/_{24}$	
5.	„ „ Anapa	2,5	
6.	„ „ Pennsylvanien	2,5	
7.	Kolbenrückstand von der Destillation des pennsylvanischen Erdöles bis 250° C bei gewöhnlichem Atmosphärendruck . .	$^3/_4$	

In erster Linie ist die Empfindlichkeit des polarisierten Lichtstrahles gegen die geringsten Beimengungen in der Flüssigkeit auffallend, eine Empfindlichkeit, die durch kein anderes Mittel zu erreichen wäre.

Die geringsten Beimengungen von mitgerissenen oder aufgelösten Naphthapartikelchen usw. in irgend einem Erdöldestillate lassen sich auf diese Weise leicht erkennen. Bei dieser Gelegenheit will ich auf eine interessante Anwendung des Tyndallschen Phänomens hinweisen, die direkt für die Praxis von Wert ist; hat man zwei gleich gefärbte, etwa strohgelbe Mineralöle (z. B. Vaselinöle), von denen das eine durch schwache Überhitzung (etwa 40° C) oder von der Zeit gelb wurde, und das andere seine Gelbfärbung einem Zusatz von Rohöl zu verdanken hat, so wird das erstere Öl optisch leer sein (s. o.), d. h. ein klares Gesichtsfeld zeigen, während das zweite das Phänomen von Tyndall aufweisen wird. So würde es sich ferner erklären, warum unraffinierte Destillate von später farblosen Mineralölen oft ein fast völlig verdecktes Gesichtsfeld aufweisen; das rührt von den während der Destillation unzweifelhaft mitgerissenen Rohölpartikelchen her, deren Anwesenheit sich nur auf diese Weise konstatieren läßt.

Ferner sieht man, daß die untersuchten rohen Erdöle „kohlige Substanzen" in verschiedenen Mengen enthalten. Indem ich auf meine diesbezüglichen speziellen Abhandlungen verweise[2]), möchte ich hier mir nur noch einige Bemerkungen gestatten:

---

[1]) Bei allen Daten dieser Tabelle beachte man die betreffenden früher vorgeführten detaillierten Tabellen.

[2]) Chem.-Ztg. 1905, Nr. 13, S. 155 und Nr. 27, S. 360.

Jedes der vier untersuchten Erdöle besitzt, wie man sieht, außer der optischen Aktivität noch eine zweite nicht minder merkwürdige Eigenschaft, namentlich die, in verdünnten Lösungen das Phänomen von Tyndall aufzuweisen, welches man auf die Anwesenheit kohliger Substanzen zurückführen kann.

Es ist ferner klar, daß man mit gewisser Begründung in dem Entstehungsprozeß eines Erdöles zwei Zeitperioden unterscheiden kann:

1. die Bildungsperiode } des Erdöles.
2. die Verkohlungsperiode }

Letztere muß, mit Rücksicht darauf, daß die Aktivität trotz der unzweifelhaft stattgehabten Verkohlung nicht gänzlich verschwunden ist, ungeheuer lange Zeit in Anspruch genommen haben. Der polarisierte Lichtstrahl gibt uns in geradezu überraschender Weise ein ziemlich sicheres Mittel, diese Zeit relativ zu messen. Wir können sagen, daß, gleiche Bildungsbedingungen der Erdöle vorausgesetzt, dasjenige Erdöl als geologisch älter zu betrachten wäre, welches einen geringeren Gehalt an kohligen Substanzen aufweist, und umgekehrt. Von diesem Standpunkte aus erscheint das Erdöl aus Grosny als eine der ältesten Naphthabildungen der Erde, während die Erdöle aus Anapa und Pennsylvanien zu den jüngsten gehören müssen.

Vergleicht man ferner die Daten der letzten Tabelle untereinander, so sieht man, daß das Erdöl aus Grosny gewissermaßen als natürliches Goudron aufzufassen wäre. So würden sich die Ablagerungen von kohligen Substanzen in älteren Rohrleitungen für Grosnyer Rohöl erklären. So würde ferner der Umstand zu erklären sein, daß die Grosnyer Rückstände so empfindlich gegen Temperatureinflüsse sind, und noch bei relativ hoher Temperatur den Gesetzen der Hydraulik nicht ganz gehorchen. Die Grosnyer Rückstände repräsentieren also nicht nur in optischer Beziehung eine Pseudolösung, sondern auch in hydraulischer Beziehung.

Die Begriffe von der unendlich langen Zeit als Faktor aller naphthabildenden Prozesse und von den kohligen Substanzen in den Erdölen, allerdings in etwas anderem Sinne, als ich mir sie vorstelle [1]), wurden von Charitschkoff in die Wissenschaft eingeführt; in dem optischen Verhalten der Erdöle finden diese zwei Begriffe die eklatanteste Bestätigung. Die übrigen Daten der letzten Tabelle sind ohne weiteres klar. Man merke nur das gleiche optische Verhalten der chemisch analog zusammengesetzten Erdöle aus Anapa und Pennsylvanien (s. S. 182).

Zuletzt möchte ich noch auf den Dichroismus der Goudronlösungen hinweisen, der beim schwarzen Goudron sonst nicht zu merken ist.

---

[1]) Ich glaube nicht einmal, daß man sie durch Zentrifugieren ausscheiden kann; wenigstens gelang mir das nicht.

kann in diesem Falle vielleicht von einem latenten Dichrois-
sprechen, welcher nur dann zum Vorschein kommt, wenn die
igkeit nicht schwarz ist, sondern irgend welche Strahlengattungen
tiert, also, wenn die Substanz passend verdünnt wird, und die Farbe
Lösung allmählich vom Schwarz zu den helleren Nuancen übergeht.
Erscheinung scheint in der Ölchemie nicht selten aufzutreten.

So gestalteten sich die Ergebnisse der polarimetrischen Prüfung
Erdöle zur Zeit des Lütticher Petroleumkongresses (1905). Es
n das teils unwiderlegliche, durchaus neue Tatsachen, zum Teil
mehr oder weniger begründete Annahmen.

In bezug auf das Wesen des Verkohlungsprozesses (S. 189), die
tischen Beziehungen der Erdöle (S. 192) und ihre geologischen
hältnisse haben sich inzwischen eine Reihe wertvoller Daten an-
mmelt, und kann ich im Interesse der Sache nicht umgehen, sie
anzuführen.

Die „kohligen Substanzen" im Erdöle scheinen durchaus nicht
lekularkohlenstoff" zu sein, wie ich ursprünglich annahm. Der
druck ist schön, aber nicht ganz zutreffend, denn die Vorgänge beim
tillieren des Erdöles scheinen mehr der Karamelisierung des
ckers zu ähneln, als einer Verkohlung im chemischen Sinne des
rtes, d. h. einer Ausscheidung von C mit allen ihren Folgen. Für
Karamelisierung des Zuckers interessierte sich seinerzeit der be-
mte Graham, der den Begriff der Kolloide [1]) in die wissenschaft-
e Chemie einführte. Graham sah sogar in dieser Erscheinung
vissermaßen eine Miniature der Steinkohlenbildung. Von
sem Standpunkte aus hat die eben angeführte geschichtlich chemische
tiz eine Bedeutung auch für die Chemie des Erdöles als reales Ana-
on der Anhäufung unter dem Einflusse der Wärme von dunkel-
ärbten Substanzen, die man schlechtweg „kohlige" nennen kann.
ttels des Polarimeters, oder vielleicht auch des Ultramikroskopes,
rde sich der Karamelisierungsprozeß Schritt für Schritt verfolgen
sen. Man würde sich dann überzeugen, wie viel Übergangsstufen
gibt von einer farblosen organischen Verbindung bis zu einem
nkel gefärbten „kohligen" Zersetzungsprodukt, und von diesem bis
m „Molekularkohlenstoff", falls seine Anwesenheit bewiesen werden
rd. Man würde ferner sehen, wie außerordentlich klein die feinsten
hlenpartikelchen sind, ungeachtet dessen, daß die zur Mellithsäure

[1]) Wir wissen zurzeit, daß die Erdöle usw. jedenfalls zu den optisch
normen Flüssigkeiten gehören; es ist aber noch nicht mit voller
herheit zu behaupten, daß wir es mit kolloidalen Lösungen zu tun
ben. Indessen fand ich in der Literatur eine interessante Angabe, daß
le Öle überhaupt zu den Kolloiden zu zählen wären. Darüber
ßerte sich, soviel ich weiß, zuerst Prof. G. G. de Metz in Kiew (Journ.
russ. phys.-chem. Ges. 1902, Abt. für Physik). Dies geschah aber auf Grund
Kompressionskonstanten usw., aber nicht etwa auf Grund von op-
chen Daten.

direkt aus Graphit führende Molekel mindestens aus 12 gebundenen Kohlenstoffatomen bestehen muß, vielleicht aber a[illegible] Multiplum von 12.

Der Gedanke von einer physikalisch-chemischen G[illegible] und zwar fürs erste im Zusammenhange mit dem [illegible] Phänomen, verläßt mich nie. Ich nutzte deshalb d[illegible] aus, um in dieser Beziehung von einem sachkundig[illegible] richtet zu werden. Ich stellte nämlich die Frage [illegible] logischen Verhältnisse der kaukasischen E[illegible] Ergebnissen der polarimetrischen Erdölpr[illegible] stimmen? Die Antwort war positiv, und ers[illegible] folgender Zusammenstellung:

Nr.	Erdölfelder [1])	Geologische Formationen	[illegible]
1.	Ssurachany [2])	Pliocän	Dies ti[illegible]
2.	Bibi-Eybath	Oberes Miocän	
3.	Balachany		
4.	Ssabuntschi		
5.	Binagady	Mittleres Miocän	
6.	Grosny		
7.	Berekey	Unteres Miocän	und vi[illegible] Olig[illegible]

Besonders gespannt war ich auf das Erdöl von Gr[illegible] Rücksicht auf das über dieses Erdöl an verschiedenen O[illegible] Schrift Gesagte wird das begreiflich sein. Man sieht nun, d[illegible] dieses Grosnysche Erdöl der älteren geologischen F[illegible] angehört, während das optisch leere (hellbraune, spezifis[illegible] Erdöl aus Ssurachany der jüngeren und das Bakuer (B[illegible] Ssabuntschi) der Formation mittleren Alters angehört, [illegible] auch nach den optischen Daten zu erwarten wäre.

Die obige geologische Zusammenstellung verdanke ich der L[illegible]ens-würdigkeit des ausgezeichneten russischen Geologen Demetrius G[illegible]lob-jatnikoff in St. Petersburg, der sich im Auftrage des russischen geolo-gischen Komitees speziell mit der Untersuchung kaukasischer Erdöl befaßt, und der mir dieselben persönlich mitteilte. Diese Daten schein[illegible] mir noch mehr Wert zu haben, als ich ursprünglich erwartete. E[illegible] erscheint mir nämlich wahrscheinlich, daß z. B. das Erdöl von Ssu-rachany ein sekundäres Erdöl ist, und zwar eine Fraktion eine[illegible] primären, etwa nach dem Gesetze von Day entstanden; mit andere[illegible]

---

[1]) Zurzeit habe ich noch nicht alle hier erwähnten Erdöle untersuche[illegible] können, sondern nur die in dem vorliegenden Werke erwähnten.

[2]) Das bis nun allein dagestandene, viel bewunderte „weiße kaukasische Erdöl aus Ssurachany kommt nun in genetische Beziehun[illegible] mit den übrigen Erdölbildungen des Kaukasus.

, es kann hier die Rede von einer Dayschen Fraktion oder 'fraktion" sein, in dem das in Frage stehende Erdöl als ɜs durch die Kapillaren der Bergarten aufstieg, und sich in den Regionen anhäufte. Vielleicht würde es sich später ergeben, h andere Erdöle eine Reihe von ähnlichen aufeinanderfolgenden hen Fraktionen" repräsentieren [1]).

s Daysche Phänomen wirft neues Licht auf die ohne genügende lung aufgegebenen Ansichten Bernhard von Cottas über die ung des Erdöles und den genetischen Zusammenhang zwischen verschiedener Aggregatzustände. Ja, die schöne Hypothese ›ttas wird von neuem ins Leben gerufen, und gewinnt in Augen die Bedeutung einer streng wissenschaftlichen, experimen- :ündeten Theorie.

n erübrigt es noch, einige Worte über die hydraulischen chaften der Erdöle im Zusammenhange mit dem Tyndall- hänomen [2]) zu sagen, und zwar wollen wir uns mit der Ver- g der Eigenschaften des Bakuschen Rohöles mit denen der en Residuen begnügen, weil dieselben zurzeit wohl am besten sch untersucht worden sind.

bekannte, von dem amerikanischen Ingenieur Haupt an den Erdölprodukten geprüfte Gleichung [3]) der Hydraulik

$$Q = m\sqrt{\frac{d^5 h}{l}},$$

'on dem russischen Ingenieur Schuchoff mit bestem Erfolge ıer Produkten [4]) geprüft, und zwar mit Pumpröhren bis auf glische Zoll im Durchmesser, was den meisten Zwecken der vollkommen genügt; es stellte sich dabei heraus, daß die für m mit der Natur der Flüssigkeit variieren, und zwar m:

ır Naphtha aus Baku $= 4$, und mithin $Q_n = 4\sqrt{\frac{d^5 h}{l}}$. (1)

, Residuen „ „ $= 1$, „ „ $Q_r = \sqrt{\frac{d^5 h}{l}}$. (2)

diesen beiden Gleichungen, die allerdings nur bei Temperaturen ter $+ 5^0$ R Geltung haben, da dann die Erdölprodukte schließ-

[1]) Vielleicht läßt sich diese Ansicht auch auf die Erdgasbildungen n. (Erdöl und Schlammvulkane.)

[2]) Siehe die diesbezügliche Tabelle S. 191.

[3]) n dieser Gleichung, mit deren Hilfe alle bei der Konstruktion von ıngen in Betracht kommenden Fragen gelöst werden, ist es auffallend, Geschwindigkeit der Bewegung einer Flüssigkeit in einer Rohrleitung t dem Quadrate des Rohrdurchmessers zunimmt, wie es a priori an- n wäre, sondern noch rascher, und zwar mit $\sqrt{d^5}$, also mit der ız des Durchmessers.

[4]) Die Gleichung gilt auch für Wasser usw.

lich so dicht werden, daß sie den Gesetzen der Hydraulik nicht mehr gehorchen, haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung:

Q = die in der Minute überpumpte Flüssigkeitsmenge in englischen Kubikfuß,
d = der Röhrendurchmesser in englischen Zoll,
h = der gesamte Druckverlust in englischen Fuß,
l = die Länge der Rohrleitung in englischen Fuß und
m = ein jeder Flüssigkeit entsprechender numerischer Koeffizient (s. o.).

Vergleicht man nun die Gleichungen (1) und (2), so sieht man, daß das Bakuer Erdöl sich bei gleichem Röhrendurchmesser, gleicher Temperatur usw. viermal leichter überpumpen läßt, als die Bakuer Naphtharesiduen.

Die hydraulischen Eigenschaften des Erdöles und der Residuen Q_n und Q_r stehen also annähernd in demselben Verhältnisse, wie ihr Verhalten im polarisierten Lichtstrahl (S. 191), in dem:

$$\frac{Q_n}{Q_r} = 4:1 = \frac{1}{2} : \frac{1}{8}.$$

Diese Relation schien mir so auffallend, daß ich es nicht umgehen konnte, sie hier anzuführen, obgleich sie mir von vornherein ganz fern von unseren Grundbetrachtungen zu liegen schien.

Mich weiter über das Gesagte zu verbreiten, halte ich für überflüssig; ich habe schon an mehreren Stellen dieser Schrift gezeigt, wie innig der Zusammenhang zwischen der Technik und der exakten Forschung ist, und wie es oft nicht einmal möglich ist, strenge Grenzen zwischen denselben zu ziehen.

8. Die Kolorimetrie mittels des Polarimeters.

Wir haben schon gesehen, wie empfindlich der polarisierte Lichtstrahl gegen Verunreinigungen jeglicher Art, sogar in klaren, filtrierten Ölen, ist. Es ist also einleuchtend, daß die polarimetrische Methode die Rolle einer kolorimetrischen spielen kann, indem sie einerseits den Grad der Raffinierung angibt, andererseits aber die Menge der absichtlichen oder zufälligen Beimengungen von Erdöl und seinen verschiedenen Destillationsrückständen (Masut und Goudron). Das Gesagte gilt ganz allgemein auch von anderen Fetten und Ölen. So z. B. kann ein Maschinenöl, oder ein Lebertran, oder auch ein Robbentran anscheinend durchsichtig und klar sein (im Sonnenlicht); der polarisierte Lichtstrahl aber weist entweder ein undeutliches oder ein völlig verdecktes Gesichtsfeld auf. Bei Mineralölen werden wir e[illegible] durch eine ungenügende Raffinierung oder mitgerissene Erdölpartik[illegible] chen erklären müssen; bei den Lebertranen usw. würde der Grund etwa feinst suspendiert [illegible] w. zu suchen sein.

Ferner unterliegt es keinem Zweifel, daß die polarimetrische lethode in genauester Weise die Fragen der Mikrochemie wird isen können. Dr. Matthias Wermel in Moskau, der mir sein hemisch-bakteriologisches Institut für meine Arbeiten gütigst zur Verügung stellte[1]), hat verschiedene Erdöllösungen im Benzol mikrokopisch untersucht, und zwar bei einer für bakteriologische Unteruchungen ausreichenden Vergrößerung von etwa 1 : 300; er konnte aber ein charakteristisches Bild im Gesichtsfelde des Mikroskopes bemerken.

Es scheint diese Frage vielmehr eine Frage der Ultramikrokopie[2]) zu sein, die aber auch durch den polarisierten Strahl gut elöst werden kann, ja vielleicht noch vollständiger, indem man nicht nur edesmal das Bild des Gesichtsfeldes im Polarisationsapparat eobachten kann, sondern auch die relativen Quantitäten der feinst erteilten Partikel bestimmen kann.

Ich bin fest überzeugt, daß man mit Hilfe des polarisierten Lichtstrahles eine ultramikroskopische Welt wird entdecken können, wie man mittels des Mikroskopes die Mikroorganismen entdeckte. Dann ist aber nicht mehr die Zeit fern, daß man ebenso das Gesichtsfeld des Polarimeters photographieren wird, wie man es jetzt mit dem Gesichtsfelde des Polarisationsapparates tut.

Zum Schluß möchte ich bemerken, daß die Frage über die Mikroskopie des Erdöles nicht neu ist: beim genaueren Studium der diesbezüglichen Literatur fand ich nämlich, daß Mendelejeff bereits 1878 das Erdöl unter dem Mikroskope untersuchte, ohne jedoch irgend ein charakteristisches Bild für dasselbe zu finden, ein Bild, welches allerlings die Möglichkeit geben könnte, von dem Bau des Erdöltropfens, uf seinen Ursprung zu schließen. (Mendelejeff, Über den Ursprung les Erdöles.) Daß die mikroskopische Untersuchung des Erdöles trotz ler bis jetzt mißlungenen Versuche fortgesetzt werden muß, versteht ich von selbst.

). Die praktische und theoretische Bedeutung der Polarimetrie der Erdöle.

Aus dem bereits Gesagten erhellt zur Genüge (S. 189 usf.), daß lie Lösungen von rohem Erdöle in farblosen Lösungsmitteln Pseudoösungen darstellen, indem sie das Tyndallsche Phänomen aufweisen.

[1]) Zu der Zeit, als ich meine Arbeit begann, war von der Polarimetrie n der Erdölindustrie noch keine Rede, und es fehlten die Polarimeter in den Naphthauntersuchungslaboratorien.

[2]) Zu der Zeit meiner Arbeit war, sofern mir bekannt ist, nur ein Jltramikroskop von der Firma Zeiss in Jena für die Erfinder Zsigmondy und Siedentopf konstruiert. Vor kurzem erklärte sich Herr Zsigmondy freundlich bereit, die ultramikroskopische Prüfung der Erdöle ür mich durchzuführen. In der vor einigen Monaten erschienenen Schrift Zsigmondys „Zur Erkenntnis der Kolloide“ (Jena 1905) findet das optische Verhalten der Erdöllösungen noch keine Berücksichtigung.

Dieses Phänomen der „Undurchsichtigkeit" für das polarisierte Licht wurde schon früher genügend ausführlich besprochen.

Es erübrigt noch, das Drehungsvermögen der „optisch leeren" Erdölderivate (letztere können aber auch inaktiv sein) in allen seinen Konsequenzen zu besprechen.

Die theoretischen Konsequenzen wären zunächst die folgenden:

1. Man muß sich für den organischen Ursprung, sei es aus vegetabilischen oder animalischen Überresten, oder auch einem Gemische derselben, derjenigen Erdöle aussprechen, deren optische Aktivität mit Sicherheit festgestellt wurde.

2. Jegliche experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung, wie zum Beispiel die klassischen Untersuchungen von Engler, die ich zu meinem größten Bedauern einst stark unterschätzte, können nur willkommen sein. Man beachte nur, daß gerade die Lebertrane bedeutende Aktivität aufweisen.

3. Der asymmetrische Bau der Kohlenwasserstoffmolekel der aktiven Erdölderivate kann keinem Zweifel unterliegen, da sonst das polarisierte Licht nach allen Richtungen hin in gleichem Maße durchgelassen werden müßte. Findet eine Ablenkung statt, so kann das nach unseren gegenwärtigen stereochemischen Vorstellungen nur auf die Asymmetrie des molekularen Baues zurückgeführt werden.

4. Bei der Beurteilung der Genesis eines Erdöles muß auch der Möglichkeit einer partiellen oder totalen Racemisation Rechnung getragen werden [1], sowie den „kohligen" Substanzen, die das Tyndallsche Phänomen in Erdöllösungen hervorrufen.

Was nun die praktische Bedeutung der Aktivität von Mineralölen anbetrifft, so läßt dieselbe sich zurzeit folgendermaßen präzisieren:

1. Die aus irgend einem Erdöl dargestellten Mineralöle können nach ihren Rotationskonstanten ebensogut unterschieden werden, wie das bis jetzt nach dem spezifischen Gewicht, Flammpunkt usw. geschah, und hat die Methode den Vorzug größter Genauigkeit; ferner sind ganz geringe Substanzmengen erforderlich [2], und geht die Substanz bei der Prüfung nicht verloren.

2. Das Drehungsvermögen der Bakuer Erdöle steigt mit dem spezifischen Gewicht.

3. Amerikanische Produkte (Schmieröle) scheinen ein acht- bis neunmal geringeres Drehungsvermögen zu besitzen als die Bakuer.

4. Sämtliche Öle aus Baku, Grosny, Anapa, Binagady und Pennsylvanien sind rechtsdrehend.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1905, Nr. 13 und 27.

[2]) Etwa 6 ccm eines Mineralöles genügen zur Probe. Von einem rohen Erdöl, Residuen usw. genügen Bruchteile eines Grammes.

5. Auf Grund der Rotationskonstanten ist nicht nur eine gegenseitige Unterscheidung der Mineralöle untereinander möglich, sondern auch eine Unterscheidung derselben von den pflanzlichen und tierischen Fetten, indem die Aktivität derselben nur ausnahmsweise, und zwar in folgenden praktisch wichtigen Fällen vorkommt:

Öle	Spez. Gew. bei 20° C	Rotations-konstanten (L = 200 mm)	Anmerkungen
Pflanzenöle[1])			
Ricinusöl	0,9604	+ 8,0° Ventzke	Nach Walden (1894)
Sesamöl	0,9206	+ 2,3° „	⩽ + 8,65°
Tierische Fette[2])			
Lebertran (gelb)	0,9182	— 0,2° „	
„ (weiß) ...	0,9150	— 3,5° „	
Lanolin	0,9298	+ 10,2° „	Wasserfrei[3])

Aus dieser durchaus nicht vollständigen Zusammenstellung wird man wohl sehen, in welchen Fällen ein Gemisch von Mineralölen linksdrehend werden kann (namentlich nur in Gegenwart von gelbem Lebertran) und wann Nulldrehung eintreten kann (ebenfalls nur auf Zusatz von Lebertran). Ferner ist es klar, daß Ricinusöl, abgesehen von anderen Eigenschaftsänderungen, in erster Linie das Drehungsvermögen erhöhen muß (S. 31).

Ist ein Pflanzenöl inaktiv, und ist, seinem Preise nach, ein Zusatz von Lebertranen nicht zu erwarten, so kann man mit gewissem Grunde voraussagen, daß es keine Mineralöle enthält und daß dann die Probe nach Allen und Thomson auf den Mineralölgehalt (S. 164) überflüssig wird. Ist es dagegen stark rechtsdrehend, so kann man mit Sicherheit sagen, daß ein Gehalt an Ricinusöl vorhanden ist. In solchem

[1]) Auf andere theoretisch interessante Fälle kann hier nicht näher eingegangen werden. Die in der Literatur vorhandenen Konstanten stimmen mit der Wahrheit nicht überein, worüber ich bereits 1904 berichtete.

[2]) Die wichtigsten tierischen Fette habe ich März 1905 untersucht. Etwa ein Jahr darauf untersuchte die hier erwähnten Fette auch Prof. Walden. (Chem.-Ztg. 1906, Nr. 34, S. 391 bis 393.)

[3]) Bei Gelegenheit einer Korrektur der spezifischen Gewichte einer Reihe von Fetten auf ihren Wassergehalt kam ich ganz zufällig auf eine äußerst einfache aber auch sehr genaue Wasserbestimmungsmethode, namentlich auf Grund der Differenz der spezifischen Gewichte des wasserhaltigen und entwässerten Fettes. Die Methode läßt sich fast auf alle Fette und Wachsarten anwenden. Wegen der hohen ökonomischen Bedeutung der Wasserbestimmung in einem Fette gestatte ich mir hier diese Bemerkung. Die Arbeit wird fortgesetzt. („Petroleum" 1906, Nr. 15, S. 506; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1906, Protokoll Nr. 4, S. 146 bis 147.)

Falle empfiehlt sich die quantitative Ausscheidung des Ricinusöles entweder mittels starken Alkohols, indem es im Gegensatz zu allen anderen Ölen löslich ist, oder auch mittels Benzin, in dem es (ebenfalls ausnahmsweise) unlöslich ist.

Das Drehungsvermögen der Ricinusöle scheint ziemlich konstant gegen + 8° Ventzke zu liegen. Ich habe diesen Wert bei mehreren Ölproben gefunden. Ferner habe ich ein „helles Zylinderöl" (auch „Madja" genannt) als oleum ricini technicum erkannt, und zwar nach dem Drehungsvermögen + 8,4° Ventzke. Alle übrigen Proben standen mit der optischen Probe im vollen Einklange.

Im übrigen sei bei der Öluntersuchung auf die üblichen Methoden der allgemeinen Fettchemie (Benedikt usw.) hingewiesen.

6. A priori kann man annehmen, daß auch die festen Erdölprodukte aktiv sein müssen. Der Versuch hat das bestätigt, und erwies sich auch das Ceresin in Benzollösung (1:48) als rechtsdrehend. Die weiteren Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen. Die Rotationskonstante des Ceresins muß jedenfalls höher als die der flüssigen Produkte sein.

7. Durch vergleichende optische Prüfung der fetten Öle und der Mineralöle dachte ich anfänglich den vegetabilischen oder animalischen Ursprung des Erdöles ableiten zu können. Nun haben wir aber gesehen, daß gerade die fetten Öle nur ausnahmsweise den polarisierten Lichtstrahl ablenken, während das wenigstens bei den Bakuer Mineralölen Regel ist (man vergleiche auch Untersuchungen von Soltsien). Der Zusammenhang der Naphthene mit dem Roseol des bulgarischen Rosenöls, auf den seinerzeit Markownikoff und Reformatsky hinwiesen, der Geruch der leichten Erdölfraktionen, die Flüchtigkeit aller Erdölfraktionen mit Wasserdampf, ihre hohe Oxydationsfähigkeit, schließlich ihr gesetzmäßiges Rotationsvermögen, alles spricht vielmehr dafür, daß die Erdölderivate in das Gebiet der ätherischen Öle gehören. Auch die geruchlosen, schweren Fraktionen müssen wir als ätherische Öle betrachten, die wegen des sehr hohen Siedepunktes bei gewöhnlicher Temperatur eine äußerst geringe Flüchtigkeit besitzen und daher nur von geringem Einflusse auf die Schleimhäute unserer Nase bleiben. Die hier berührte Frage kann und muß auf experimentellem Wege weiter erörtert werden. Vielleicht trägt sie auch zur Aufklärung der genetischen Beziehungen des Erdöles bei.

10. Schlußbetrachtung.

In knappen Zügen haben wir nun die optische Untersuchung de Erd- und Mineralöle nach verschiedenen Richtungen hin skizziert. Wi haben nun gesehen, daß dieses hoch interessante Gebiet, das bis vo kurzem so stiefmütterlich behandelt wurde, auch jetzt kaum obe flächlich berührt ist. Und ungeachtet dessen, welch eine Fül

von neuen Tatsachen? Welche Aussichten entrollen sich der Stereochemie, der Mikroskopie, Geologie, ja auch der Technologie des Erdöles?

Beachten wir nur die Möglichkeit der Inaktivierung der Mineralöle und die Konsequenzen derselben. Da jedes aktive Produkt doch bei einer gewissen Temperaturhöhe racemisiert werden kann, um alsdann schließlich bei weiterer Temperaturerhöhung zersetzt zu werden, so ist es klar, daß man vielleicht in der Zukunft die Destillation des Erdöles auf der Fabrik wird so führen können, d. h. mit so minimalem Brennstoffverbrauch, daß man Produkte höchster Aktivität wird erzielen können. Denn es ist ja klar, daß die von uns beobachteten Rotationskonstanten, besonders der schweren Fraktionen, doch nur die rückständige Aktivität repräsentieren, nicht aber die dem Erdöle und seinen Derivaten innewohnende und durch die hohe Temperatur jedenfalls schädlich beeinflußte. Wer weiß, wie sich die Verarbeitung des Erdöles in der Zukunft ändern kann. Vielleicht wird man je die Destillate so nach der optischen Drehung kombinieren, wie jetzt nach dem spezifischen Gewicht.

Wie kommt es denn, daß man die Methode der Polarisation, die den verschiedenen Wissenschaftszweigen so viele und gute Dienste geleistet hat, auf die Chemie der Erdöle erst vor einigen Jahren angewandt hat? Mir scheint der Grund dieser Tatsache in zwei Umständen zu liegen: erstens in einer bedauernswerten Unkenntnis der Geschichte der Chemie, die zu wenig gepflegt wird [1]), und zweitens in noch höherem Maße darin, daß die Hauptaufmerksamkeit des modernen Chemikers mehr auf die Erzeugnisse des Laboratoriums, als auf die der Natur gerichtet ist. Müßten doch beide mindestens in gleichem Maße der exakten Forschung unterliegen.

Erinnern wir uns nur des trefflichen Ausdrucks Bernhard von Cottas: „Sind denn die Dinge der Natur an sich nicht einer poetischen Auffassung fähig", und wir werden uns überzeugen, wieviel die wissenschaftliche Chemie den Naturstoffen schuldet.

Kommen wir nun dieser Schuld nach, und wir werden uns rasch überzeugen, wie manche, anfangs speziell scheinende Fragen in die exaktesten Gebiete der Wissenschaft tief eingreifen, und so zur Entwickelung derselben wesentlich beitragen werden.

---

[1]) Die vorliegenden Arbeiten gaben mir Veranlassung, der Geschichte der Chemie meine Aufmerksamkeit zu widmen, und so will ich in Zukunft bemüht sein, die Arbeiten hervorragender Forscher in ehrfurchtsvoller Weise zu beleuchten. Welchen Wert das haben könnte, habe ich inzwischen unter anderem in der Chem.-Ztg. 1906, Nr. 20, zu zeigen versucht.

Zweiter Teil.

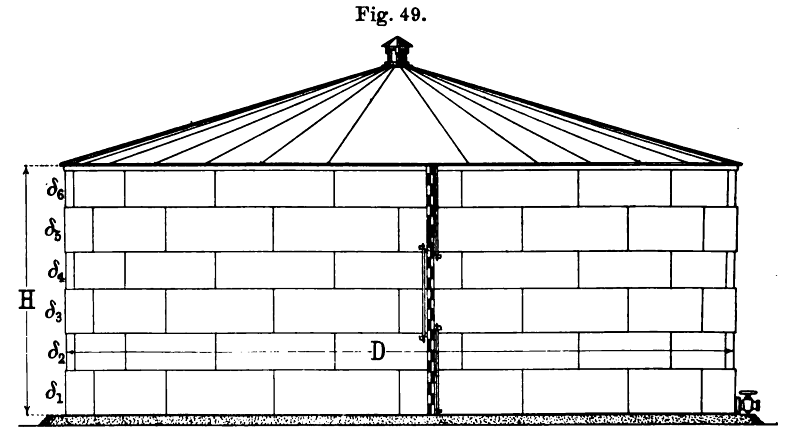
Die Aufbewahrung der Erd- und Mineralöle und die Kontrolle derselben.

Neunzehntes Kapitel.

Die eisernen Behälter (Reservoire) und Behälter aus anderen Materialien.

Die beistehende Figur (Fig. 49) veranschaulicht einen vertikalen eisernen Behälter in seiner modernen praktischen Ausführung. Der

Fig. 49.



Bau dieser Behälter beruht auf streng wissenschaftlichem Boden; wir haben zurzeit eine genaue Theorie des Reservoirbaues, welche es ermöglicht, dieselbe genau zu dimensionieren, und zwar so, daß einerseits die Bedingung des größten Volumens bei minimaler Oberfläche, also minimalem Eisengewichte, erfüllt ist, — und andererseits, daß die Wandungen genügend dicht und daß die Komponenten des Windes sich nur wenig geltend machen. Um diese Theorie hat sich der russische Ingenieur Wladimir Schuchoff hoch verdient gemacht, indem er seine Ansichten in einer Monographie niederlegte, die jetzt zu den bibliographischen Seltenheiten gehört. Nach den Schuchoffschen Angaben und unter seiner Leitung werden zurzeit viele Reservoire

gebaut, und sind mehrere Hunderte von solchen nach seinen Berechnungen erbaut worden.

Die meisten eisernen Reservoire gehören zu den sogenannten vertikalen Reservoiren (Fig. 49) im Gegensatz zu den horizontalen Reservoiren (Fig. 50), wie solche die Tankwagen für Erdölprodukte (Waggon-Zisternen usw.) repräsentieren. Für kleinere Ölmengen baut man gewöhnlich horizontale Behälter, weil sie transportabel sind und im fertigen Zustande von der Fabrik auf den Ort ihres Gebrauches transportiert werden können, während die vertikalen Behälter in der Regel nicht transportabel sind[1].

Das charakteristische für den vertikalen Reservoirtypus ist der Umstand, daß sie mit ihrem flachen (nicht gewölbten) Boden direkt auf einem Sandfundament aufliegen. Man sieht, daß der Boden nur den Atmosphärendruck auszuhalten hat, und den jeweiligen Druck der Flüssigkeitssäule, der maximal 1 Atm. beträgt, da die Reservoire nur selten 35 Fuß übersteigen. Infolgedessen kann für die meisten Reservoire, unabhängig von ihrem Volumen, annähernd ein und dieselbe minimale Blechstärke gewählt werden. Beachtet man ferner, daß mit dem Volumen eines zylindrischen Gefäßes die Bodenfläche mit dem Quadrate des Durchmessers zunimmt, während die Mantelfläche nur mit der ersten Potenz derselben, so wird man begreifen, daß der Boden den größten Materialaufwand verlangt, weshalb seine Dicke den Preis des Reservoirs am meisten beeinflußt.

Was nun die Form der eisernen Reservoire anbetrifft, so kommen in der Regel nur das Zylinder- und das Parallelepipedon in Betracht und nur selten der abgestutzte Kegel, Halbzylinder, Kugelsegment usw.

Die verbreitetste und rationellste Form ist die des Zylinders, und werden wir diese genauer ins Auge fassen (Fig. 49). Diese Reservoire werden aus Eisenblechen zusammengenietet, und zwar so, daß die unterste Zarge die größte Blechstärke, die oberste die kleinste besitzt, da sie von dem Flüssigkeitsdruck am wenigsten beansprucht wird. Die Dicke der obersten (letzten) Zarge, oder sogar der letzten zwei Zargen kann der des Bodens gleich genommen werden. Die Höhe einer Zarge beträgt gewöhnlich 4 Fuß bei den Dimensionen der Bleche 4×12 Fuß, so daß die größten Behälter von etwa 250000 bis 300000 Pud (à 16 kg) acht bis neun Zargen haben.

Behälter von viereckigem Querschnitt findet man nur selten in Form von Fabrikgefäßen, die für eng spezielle Zwecke bestimmt sind; der Bau derselben ist durchaus nicht rationell.

---

[1]) Eine Fortbewegung eines vertikalen, eisernen Behälters auf einen anderen Montierplatz ist unter Anwendung entsprechender Vorrichtungen nicht ausgeschlossen. Während des Hochwassers lassen sich leere Reservoire ebenso leicht wie Schiffe transportieren. Horizontale Reservoire können auch per Eisenbahn transportiert werden, falls ihre Dimensionen den Eisenbahnregeln entsprechen.

Die horizontalen Behälter (zylindrisch) werden selten mit gewölbten Böden gebaut (Radius der Wölbung = $^1/_2$ Länge des Zylinders). Man

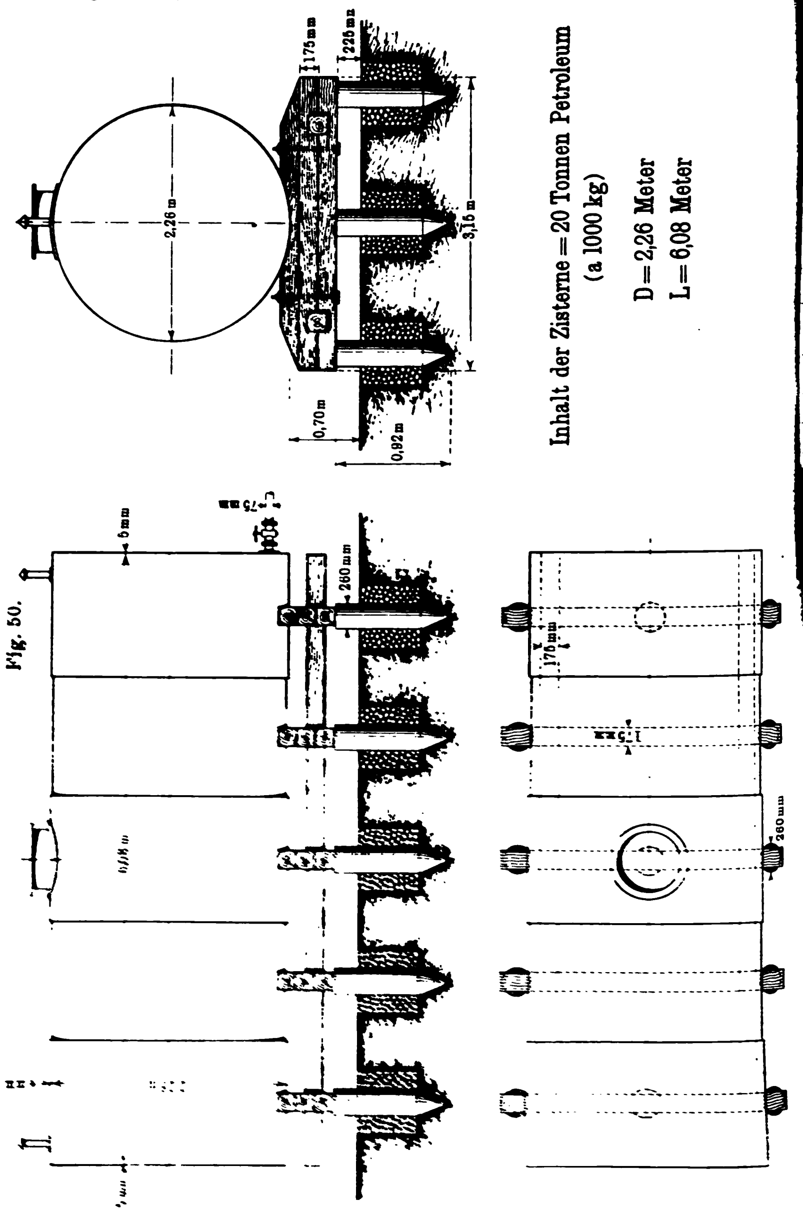


Fig. 50.

baut sie vielmehr mit flachen Böden, die durch Zugstangen (ein oder zwei) vor Einflüssen des schädlichen Flüssigkeitsdruckes geschützt

en. Bei fahrbaren Behältern, wie Waggon-Zisternen macht der Einfluß der Flüssigkeitsbewegung besonders geltend. Es wird em durch das Anbringen des Expansionsdoms vorgebeugt, mindestens bis zur Hälfte gefüllt sein muß. Der Waggonkörper dann stets voll, und ist jegliche Verschiebung der Flüssigkeit enüber den Stirnflächen der Cisterne so gut wie ausgeschlossen.

Der Durchmesser der horizontalen Reservoire (transportable) wird schen 7 und 10 Fuß[1]) gewählt, während die Länge zwischen 19 und Fuß liegt. Gewöhnlich nimmt man als Länge entweder 19 bis Fuß oder direkt 42 Fuß; im ersten Falle läßt sich der Behälter auf e Waggonplattform, im zweiten Falle auf zwei Plattformen auflegen. rizontale Behälter von den angegebenen Dimensionen fassen 1200, 00 bis 4000 Pud (à 16 kg) und können entweder frei auf die Erde legt werden, was nicht ganz zweckmäßig wäre, zumal man für s Abfüllen der Flüssigkeit eine Vertiefung bauen muß, oder auf undament (Holz oder Stein), letztere bestehend aus passend konruierten Pfeilern oder Holzstühlen, und entspricht jeder Zarge in der egel ein Stuhl, wobei die Stühle zwischen je zwei Nähten zu tehen kommen müssen, und alle Nähte frei (entblößt) bleiben üssen (Fig. 50).

Der abgestutzte Kegel als Behälterform kommt, wie gesagt, ur selten in Betracht. Meistenteils hat man es mit kegelförmigen Ansätzen an zylindrische Gefäße zu tun, wobei solche entweder nur on unten, oder von oben und unten vorkommen, gewöhnlich aber nur on unten (Agitatore für Ölraffinerien, Meßgefäße usw.)

Der Halbzylinder kommt sehr selten als Ansatz zu parallelepipedartigen Gefäßen vor, während das Kugelsegment die gewölbten Böden etwa bei horizontalen Behältern repräsentiert.

Zuletzt seien einige Worte dem Material der Behälter gewidmet. Wie gesagt, stellt man die größte Masse der Reservoire in allen industriellen Staaten aus Eisenblechen dar[2]). Nur bei kleinen Flüssigkeitsmengen und für spezielle Zwecke baut man große Holzbottiche, meistens von zylindrischer Form; Holzkästen anderer Form bilden eine Seltenheit.

In neuerer Zeit baut man Behälter auch aus Eisenbeton. Letzteres Material wurde von Monier bereits 1868 für den Bau eines Behälters von 200 cbm Inhalt in Anwendung gebracht. Zurzeit baut man mit Rücksicht auf die Beständigkeit dieses Materials gegenüber den verschiedensten Flüssigkeiten Eisenbetonbehälter bis zu einem Volumen von 5000 cbm. Der Preis pro Kubikmeter Inhalt ist selbst-

---

[1]) Für den Eisenbahntransport wird man wohl nie über 9 Fuß nehmen.

[2]) Alle eisernen, im Freien stehenden Behälter werden mit konischem Dach aus Eisenblech versehen. Genietete Dächer werden selten gebaut, und gewähren nur geringe Dichtigkeit, indessen haben sie ein zu großes Eigengewicht.

verständlich desto geringer, je größer das Volumen des Behälters[1]. So ist zum Beispiel bei runder Form der Behälter der Preis pro Kubikmeter bei einem Volumen von 5 cbm = 50 Fr.; bei einem Volumen von 1000 cbm = 15 Fr.

Zwanzigstes Kapitel.

Die Erdreservoire.

(Entrepôts en terre, magazins de mazout.)

Nachdem das erste Bohrloch (1870) mit Erfolg beendet wurde, d. h. nach dem eine Fontäne zu schlagen begann, war die Menge des ausgeworfenen Rohöles so außerordentlich groß, daß an den Bau irgend eines Behälters selbst für einen Teil des Erdöles und in so geringer Frist gar nicht gedacht werden konnte. Es wurde sofort ein Erddamm erbaut, oder vielmehr das benachbarte Terrain von einem solchen umgeben, und so entstand das erste Erdreservoir, welches insofern als zweckmäßig erschien, als es eben wenig Zeit und Arbeit und auch wenig Material in Anspruch nahm, und mithin auch billig zu stehen kam. Der Ölverlust durch die Wände und den Boden der Grube konnte, mit Rücksicht auf die damalige Wertlosigkeit des Rohöles, gar nicht in Betracht kommen[2].

Die Erdreservoire im ganzen Bakuschen Distrikt erinnern auch jetzt voll und ganz an den eben beschriebenen, höchst primitiven Typus eines Erdölbehälters. Auch jetzt sind die meisten ohne Dach, und die Flüssigkeit den Einflüssen der Luft und des Regens ausgesetzt. Es ist eben deshalb so schwer, eine völlig wasserfreie Erdölpartie zu beziehen, und wird man in fast jedem Erdölbehälter eine bedeutende Wasserschicht finden. Welchen Schaden das bringt, sieht man ohne weiteres, abgesehen davon, daß der Konsument des Erdöles das Wassergewicht in Abzug bringt, muß für den Transport des Wassers auf weite Strecken unnütz gezahlt werden. Ferner kann im Winter das Wasser sowohl für die Reservoire (Eisen) als auch für die Rohrleitungen äußerst gefährlich werden, indem Berstungen und damit verbundene Betriebsstörungen eintreten können.

Die zwei beistehenden Figuren (Fig. 51 und 52) veranschaulichen die zwei üblichen Typen der Erdreservoire:

1. die obeliskförmigen Erdreservoire (Fig. 51),
2. die parallelepipedartigen Erdreservoire (Fig. 52).

---

[1] Paul Kristoff, Das Eisenbeton und seine Verwendung (russisch), 1903, S. 376.

[2] Eine allzu starke Fontäne kann zurzeit nicht nur Schaden, sondern sogar Unglück der ganzen Umgebung verursachen (Überflutungen, Feuerschaden usw.). Im Jahre 1870 [illegible] des von der Wermischewskyschen Fontäne ausgew[illegible] Kopeken pro Pud auf nur 1 Kopeke; ja bei [illegible] würde man das Öl auch umsonst abge[illegible]

Fig. 51.

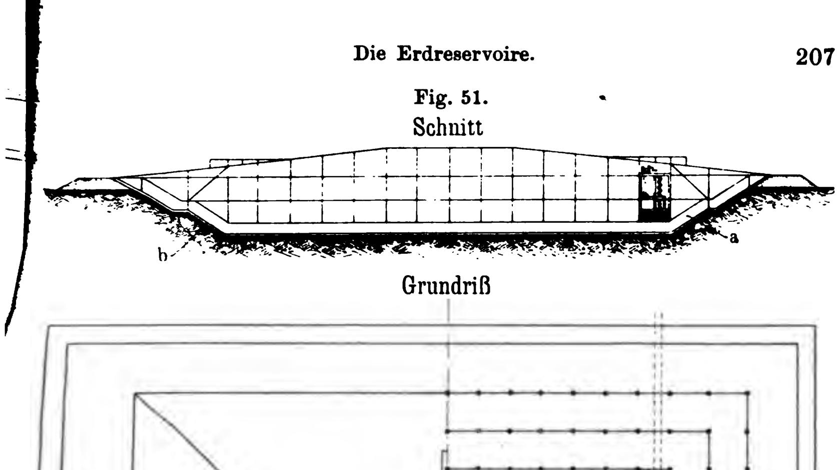
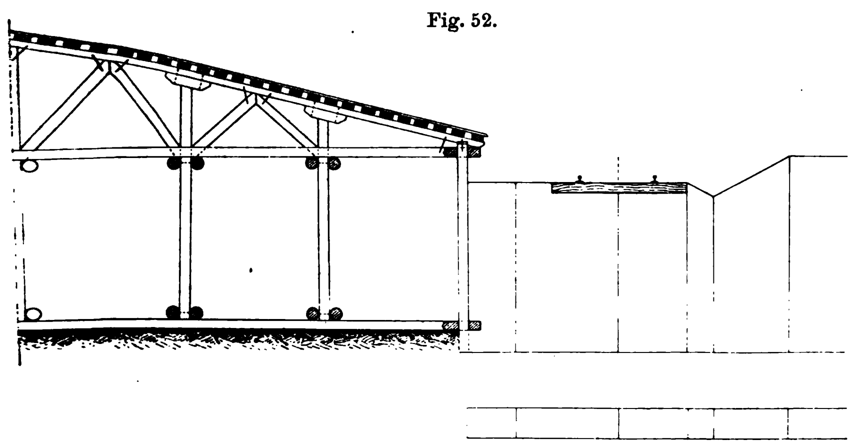


Fig. 52.



Beide sind in der angeführten Ausführung überdacht und erhellt die Konstruktion des Daches aus den Zeichnungen. Man sieht, wie kompliziert sie ist. Es genügt zu sagen, daß fast zwei Drittel aller Baukosten auf die Dachkonstruktion fallen, während der Behälter selbst im primitivsten Zustande verbleibt. Bei den Erdreservoiren jeder Art bestehen die Wandungen und der Boden aus einer dicken, für Wasser und Erdöl undurchdringlichen Lehmschicht (Fig. 51, Buchstabe *a*[1]), welche gut gestampft wird. Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, besteht ein obeliskförmiger Behälter aus zwei Teilen, die durch eine Randfläche getrennt sind. Auf dieser Randfläche ruht ein Teil der das Dach tragenden Pfeiler. Das Dach wird entweder mit Brettern oder mit Dachpappe oder auch mit Eisenblech gedeckt. Letzteres geschieht, wegen der großen Wärmeleitung des Eisens, nur selten. Zweckmäßigerweise versieht man das Dach[2]) mit einem oder zwei Blitzableitern[3]). Die Böschungen der inneren Behälterwandungen werden entweder 1:1 oder $1:1^1/_2$ oder auch 1:2 gewählt, gewöhnlich aber $1:1^1/_2$.

Bei den Erdreservoiren von viereckigem Querschnitt (Parallelepipedform) hält die innere Lehmschicht nicht von selbst; es ist dazu entweder eine Bretterauskleidung, oder eine solche aus mit Werg kalfaterten Holzwänden nötig. Der Außendruck der Erde und der Innendruck der Flüssigkeit halten sich gewöhnlich das Gleichgewicht. Ist aber der Behälter leer, so hört der Gleichgewichtszustand auf, und der Behälter fällt zusammen; das parallelepipedartige, innen ausgekleidete Erdreservoir (Fig. 52) muß also immer voll gehalten werden. Dieses und andere Umstände trugen dazu bei, daß man von dieser Behälterform fast völlig zurückkam, und werden neue Behälter dieser Art nicht mehr gebaut. Letzteres gilt übrigens auch von allen Erdreservoiren überhaupt. Aus verschiedensten ökonomischen Rücksichten (Kwjatkowsky-Rakusin, Die Verarbeitung der Naphtha, Berlin 1904, Jul. Springer) ging man in den meisten Distrikten zu dem eisernen Behälter über.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Die Ermittelung des Wasser- und Ölniveaus in Behältern verschiedener Art.

Das Öl- und Wasserniveau in einem Behälter wird, je nach der Konstruktion desselben, verschieden bestimmt. In eisernen Reservoiren wird das Ölniveau gewöhnlich entweder mittels Wasserstandsgläser (Ölstandsgläser) oder mittels Schwimmer bestimmt.

---

[1]) In Fig. 51 bedeutet *b* eine etwa $^1/_4$ m starke Schicht des gestampften Erdgrundes, oberhalb dessen sich die gestampfte Lehmschicht befindet.

[2]) In Baku sind die meisten Erdreservoire ohne Dach; das hat seine gewisse Begründung darin, daß das verwitterte Erdöl, bzw. Masut viel weniger feuergefährlich ist, als die Holzmasse des Daches. Übrigens sind die Fachmänner darüber noch nicht zu einer übereinstimmenden Meinung gekommen.

[3]) M. A. Rakusin, Über die Anlage von Blitzableitern an Erdölbehältern (russisch).

Die Zuverlässigkeit der Schwimmer unterliegt in der Regel großem ifel. Es erübrigen also die Öl- und Wasserstandsgläser als ziempassende Meßinstrumente. Da Glasröhren über $2^1/_2$ m Länge wer haltbar sind, so wird je nach den Reservoiren die Meßvorrichtung einigen Standgläsern bestehen, die an verschiedenen Höhen anracht sind, und zwar so, daß jedes Glas mit zwei messingenen Halb-.nen versehen ist (der unterste und oberste Halbhahn bilden den Wasserodshahn). Für das letzte Wasserstandsglas, welches ganz oben rebracht wird, genügt ein unterster Halbhahn bei oberster Führung das oben offene Glasrohr. Das ganze System der Standgläser wird ckmäßigerweise in einen Holzschrank eingeschlossen, an dessen terem Brett eine Skala mit genauen Teilungen vorhanden ist. Jedem ndrohr entspricht eine Tür im Schranke an der betreffenden Höhe.

Theoretisch soll das unterste Standrohr sowohl das Wasserniveau [1]) das Ölniveau angeben. Steht aber das Wasserniveau unterhalb des tersten, ringförmigen Winkeleisens, so kann das Wasserniveau nur lirekt beobachtet werden. Zu diesem Behufe wird ein spezielles, va 1 Fuß langes, Wasserstandsröhrchen angebracht, welches mit .em bogenförmigen Röhrchen von unten versehen ist; letzteres beınt vom Boden des Reservoires.

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit von Verstopfungen der Hähne ein Ausblasen derselben stets erforderlich bzw. eine Kontrolle der hnangaben.

Die Kontrolle des Ölquantums geschieht durch direkte Messung s Flüssigkeitsniveaus (Öl und Wasser) mittels eines Stahlbandes, an ssen Ende ein schwerer Bleizylinder von bestimmter Höhe aufgehängt . Der Nullpunkt der Skala wird zweckmäßig auf den untersten nd des zylindrischen Bleikörpers versetzt. Das Stahlband wird an tsprechender Höhe mit Kreide angestrichen, um das Ölniveau genau obachten zu können.

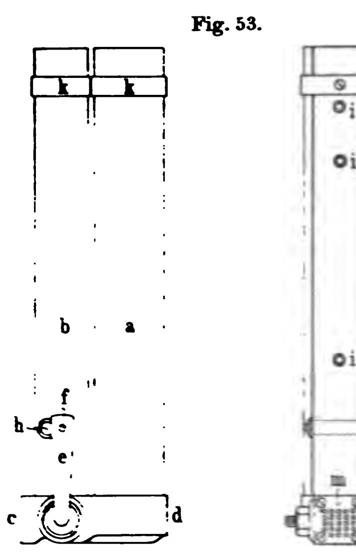
So wurde das Niveau des Öles und Wassers ermittelt. Das reine asserniveau wird entweder mittels einer speziellen, unten zu behreibenden Meßvorrichtung ermittelt oder mittels wasserempfindcher (hydrometrischer) Papierstreifen. Letztere repräsentieren ne Erfindung der letzten Zeit und stellen Papierstreifen dar, die mit ner gefärbten Masse bestrichen sind; letztere besitzt die Eigenschaft er Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Ölen. Wird ein solcher apierstreifen an einen langen Holzstab angenagelt, und der Holzstab einen Ölbehälter mit Wasser am Boden eingetaucht, so wird der in Wasser befindliche Teil des Papierstreifens entfärbt, während der

[1]) Wird im Reservoirboden irgend eine Beschädigung (Riß usw.) utet, so wird sofort Wasser gepumpt, und zwar auf einige Zoll Winkeleisen). Manche halten Petroleum (Kerosin) überhaupt stets über einer Wasserschicht, und eferanten nie anders, um Zweifel zu vermeiden.

oberste Teil seine Farbe behält. Es ist also klar, daß man auf sol Weise gleichzeitig das Wasser- und Ölniveau genau ermitteln ka Es versteht sich von selbst, daß die Papierstreifen nur bei hellen Ö anwendbar sind [1]).

In Erdreservoiren ist die Messung des Öl- und Wasserniveau nur auf dem Wege des Tauchverfahrens möglich, da ein Anbrin irgend einer passenden Ar tur so gut wie ausgeschlo ist. Es kommt also nur erwähnte Stahlband mit da aufgehängtem Senkkörper Betracht. Man bedient zurzeit folgender Vorricht zum Messen des Wasserniv in Erdreservoiren, welche a für eiserne Behälter angew werden kann (Fig. 53).

Fig. 53.



Die Einrichtung des I struments erhellt aus den b stehenden zwei Ansicht Vorderansicht und Seit ansicht. Das Instrument b steht aus folgenden Teilen:

a Glaszylinder, entwed graduiert, oder m einer genau eingeteilten Metallskala versehen, letztere wi zwischen *d* und *k* befestigt;

b Metallhülse, welche an einen langen Holzstab mittels de Schrauben *i* befestigt wird;

cd messingener, vernickelter Verbindungskörper zwischen *a* und *b* vorderer Teil *c* zylindrischer; hinterer Teil *d* parallelepipe disch;

e Handhabe des Verbindungshahnes, welcher den Glaszylinder mit der Flüssigkeit im Behälter mittels der Öffnungen kommunizieren läßt; Durchmesser der letzteren etwa 2 mm Zahl gegen 25;

---

[1]) Wie ich Ende 1905 aus der Chem. Ztg. erfuhr, sollen diese Streife mit gefärbtem Stärkekleister bestrichen sein, und in England den Name „Patent Water Finder" von Redwood und Barringer führen. (Mitteilung von Mittler und Neustadtl. Chem. Ztg. 1905. S. 1156.)

[2]) In Erdreservoiren wird die Ware stets auf Wasser gehalten, denn erstens sammelt sich das Regenwasser usw. am Boden an, und zweitens wird Wasser absichtlich [illegible] Ölverluste zu vermeiden. Es muß allerdings [illegible] Wasser die Lehmschicht des Bodens ge wiss[illegible]

f Öffnung in der Handhabe zum Befestigen einer langen Schnur, mittels welcher die Handhabe auf- und abwärts bewegt wird.
g Metallstab mit Öffnung *h*; durch letztere geht ebenfalls die erwähnte Schnur, und dient der Metallstab *g* als Grenze, bis zu der die Bewegung der Handhabe *e* nach aufwärts zu geschehen hat;
k Metallführung für *a* und *b*.

Nach dem Gesagten ergibt sich nun der Gebrauch des Apparates ohne weiteres; bei festem Hahn (Handhabe *e* in vertikaler Richtung, wie in der Zeichnung angegeben) wird der Apparat, an einem langen Stab befestigt, in den Behälter bis an seinen Boden eingetaucht. Hat der Apparat den Boden des Behälters erreicht, so wird der Hahn geöffnet, also die Handhabe um 90° gedreht, wodurch die Öffnungen *m* mit der Flüssigkeit am Boden zu kommunizieren beginnen; in dieser Lage wird der Apparat einige Minuten gehalten und dann bei geschlossenem Hahn aus dem Behälter genommen.

Das Wasserniveau wird an der Skala des Glaszylinders *a* abgelesen. Bei gefärbten Ölen, wie Erdöl, Naphtharesiduen, kann das Wasserniveau nach dem Ablassen des Wassers aus dem Instrumente abgelesen werden, und zwar aus der Niveaudifferenz im Instrument vor und nach dem Wasserablassen. Als Resultat wird gewöhnlich das arithmetische Mittel aus zwei Messungen betrachtet. Werden Unebenheiten des Behälterbodens vermutet, so genügt es in der Regel, drei Messungen an verschiedenen Stellen des Behälters vorzunehmen, da drei Punkte die Lage einer Ebene im Raume genau bestimmen. Das arithmetische Mittel dieser drei Messungen gibt nun die endgültige Wasserhöhe im Behälter an. Für runde Reservoire wird man die drei Messungen an den drei Punkten des in den Bodenkreis eingeschriebenen regelmäßigen Dreiecks vorzunehmen haben. (Etwa zwei Wasserstandsgläser und einen Schwimmer an diesen Punkten anbringen, oder am Dache drei Deckeltüren, und hier drei Messungen mittels Stahlband vornehmen.)

Ende 1905 haben die Herren Mittler und Neustadtl in Wien (siehe S. 210) eine sehr einfache und recht sinnreiche Wassermeßvorrichtung vorgeschlagen, und zwar speziell für Erdölbehälter. Die Zukunft soll zeigen, wie diese Vorrichtung sich in der Praxis bewähren wird.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Die direkte Wägung von Flüssigkeiten in stationären Behältern und die pneumatische Wage von N. J. Sacharoff.

Die direkte Wägung von Erdölprodukten läßt sich im allgemeinen nur dann ausführen, wenn die Möglichkeit geboten ist, das Gefäß mit der Flüssigkeit auf die Plattform der Wage zu bringen. Es ist klar, daß dieser Bedingung nur die transportablen Behälter entsprechen,

z. B. Waggonzisternen, Fässer usw. Aber auch in diesen Behältern läßt die Wägung, was Genauigkeit anbetrifft, viel zu wünschen übrig. Die Empfindlichkeit größerer Wagen ist überhaupt nicht groß, während die Genauigkeit von Fuhrenwagen von den geringsten Bewegungen des Pferdes abhängt. Ferner findet man in der Praxis selten Waggonwagen mit einer Tragfähigkeit über 29 Tonnen (à 1000 kg), und ist man deshalb gezwungen das Gewicht der Ware nach dem Volumen und spezifischen Gewichte zu ermitteln, d. h. nach der bei (vertikalen) stationären Behältern üblichen Methode.

Bei vertikalen, zylindrischen Reservoiren hängt die Genauigkeit der Berechnung des Flüssigkeitsgewichtes von vielen Umständen ab: 1. von der Größe π, deren Genauigkeit bis zu verschiedenen Dezimalstellen genommen werden kann; 2. von der Güte der Thermoaräometer; 3. von der Genauigkeit der Ablesung des Flüssigkeitsniveaus, worüber in vorigem Kapitel die Rede war. Speziell bei Wasserstandsgläsern ist der Flüssigkeitsmeniskus nicht unberücksichtigt zu lassen. Nach den Angaben von Frankenheim beträgt nämlich die Steigung eines Erdöles vom spez. Gew. 0,787 [1]), in Glasröhren von einem Durchmesser = 1 mm und bei einer Temperatur von 13° R, die Größe 6,75 mm. Ferner verläßt man sich auch deshalb nicht auf die Angaben der Wasserstandsgläser, weil die Temperatureinflüsse bei ihnen sich mehr geltend machen als im eisernen Behälter, an dem die Abmessung geschieht.

Betrachtet man die kolossale Verbreitung von stationären zylindrischen Reservoiren (vertikalen) in Baku und im Wolgagebiet, so kommt man leicht zur Überzeugung, daß die Frage über eine exakte Methode zur Kontrolle von Reservoiren ein hohes praktisches Interesse hat. Bei der Kontrolle einer ganzen Serie von Reservoiren ist man genötigt, das Flüssigkeitsniveau und das spezifische Gewicht in jedem einzelnen Behälter besonders zu bestimmen, was umständlich und zeitraubend ist; dabei gestattet die bisherige Reservoirkontrolle nur das Flüssigkeitsquantum im Momente der Kontrolle festzustellen. Etwaige Änderungen im Gewichte der Flüssigkeit durch Lecken des Behälters, Ausdünstungen, Ablassen von Wasser usw. sind schwer nachzuweisen. Man sieht also, daß ein Bedürfnis nach einer solchen Vorrichtung existiert, welche den erwähnten Anforderungen entspricht.

Die pneumatische Reservoirwage von N. J. Sacharoff scheint nicht nur diesem Bedürfnis zu entsprechen, sondern auch das Problem der direkten Wägung von Flüssigkeiten in stationären Behältern mit konstantem Querschnitt praktisch zu lösen.

In wesentlichen Zügen besteht die durch die nebenstehende Skizze (Fig. 54 bis 56) dargestellte Wage aus folgenden Teilen:

---

[1]) Ein Erdöl von solch einem spezifischen Gewicht kommt bekanntlich in Ssurachany bei Baku vor.

D ist eine gußeiserne, mit Quecksilber gefüllte Schale. Diese le bildet ein Ganzes mit dem oben offenen Zylinder *E*, welcher den Boden der Schale nicht erreicht. Auf der Oberfläche des :ksilbers befindet sich ein Schwimmer *S* mit einem vertikalen ıllstock und einem Zeiger (Nadel) *f*, dessen Bewegungen innerhalb Bogens *H* erfolgen. Die Verbindung der Quecksilberschale mit

Fig. 54. Fig. 55.

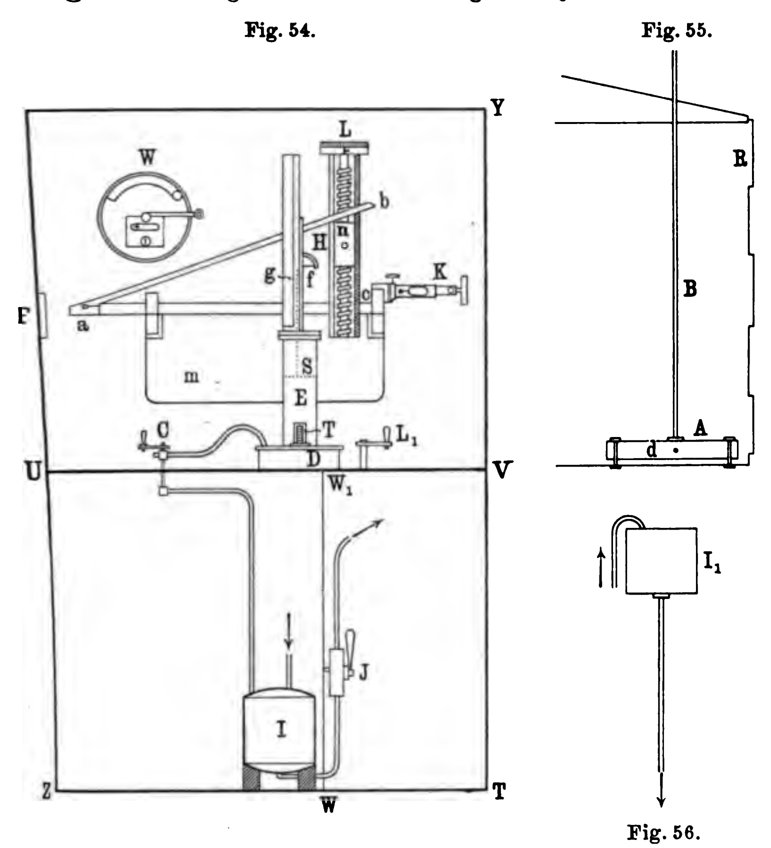


Fig. 56.

dem Erdölbehälter *R* (Fig. 55) geschieht mittels eines kombinierten Hahnes *C*, eines Gasröhrchens *B* (Durchmesser = $^1/_4$ Zoll) und der Scheibe *A* (auf Bolzen) mit Öffnung *d*. Durch Öffnen des Hahnes L_1 wird Glycerin [1]) aus dem Gefäß I_1 (Fig. 56) in das unterste Gefäß *J* (Fig. 54) übergeführt, wodurch die komprimierte Luft das Quecksilber aus der Schale *D* nach dem Zylinder *E* verdrängt. Der Schwimmer *S* steigt, zusammen mit dem Quecksilber, nach oben, gleichzeitig steigt

[1]) Glycerin erscheint wegen seiner sehr beständigen Eigenschaften, verschwindend kleiner Verdampfbarkeit und Unveränderlichkeit an der Luft, als sehr geeignete Flüssigkeit. (Persönliche Mitteilung des Erfinders.)

der Metallstock mit der Nadel *f*, welche das Gewicht der Flüssigkeit im Reservoir in Einheiten beliebigen Systems angibt. Zu gleicher Zeit verdrängt die komprimierte Luft auch die Flüssigkeit aus dem Röhrchen *B* durch die Öffnung *d*, wobei die Spannung der Luft in *B* dem Druck der Flüssigkeitssäule im Behälter entspricht. Ist nun das letzte Luftbläschen durch *d* entfernt, so hört die weitere Luftkomprimierung auf, der Zeiger *f* bleibt stehen, wonach das endgültige Gewicht der Flüssigkeit im Reservoir notiert werden kann. Will man sich von der Richtigkeit der Zeigerangabe überzeugen, so läßt man aus I_1 etwas Glycerin ab; der Zeiger muß bei richtiger Angabe die ursprüngliche Lage einnehmen.

Im übrigen bedeuten: *g* einen gußeisernen, vertikalen Halbzylinder, *n* einen mittels einer Schraube beweglichen Nonius, *L* den Limbus zur Ablesung von Puden [1]) und Bruchteilen derselben, *a b c* ein dreieckiges System zur Ablesung der Angaben der Wage; *m* einen gußeisernen Körper zur Montierung derselben, *F* ein Revisionsfenster, *W* einen Reservoirausschalter zur Angabe von Zunahme oder Abnahme von Flüssigkeit in den betreffenden Behältern der Serie, *K* einen Korrektor für die Quecksilbertemperatur, *T* ein Thermometer für das Quecksilber, *X Y Z T* ist ein durch Scheidewände *U V* und $W W_1$ geteilter Schrank zur Aufnahme des Apparates, der in einer Wandniesche aufgestellt werden kann. Das Gefäß I_1 (Fig. 56) wird in einer Höhe montiert, die für jeden einzelnen Fall durch Versuche zu ermitteln ist.

Jede Wägung mit dem Sacharoffschen Apparat besteht aus folgenden zwei Manipulationen: 1. Einstellung der Wage auf Null. Zu diesem Zweck läßt man die komprimierte Luft aus der Quecksilberschale heraus, und verbindet letztere mit der Atmosphäre. 2. Eigentliche Wägung. Man öffnet den Glycerinzufluß, bis die Nadel *f* stehen bleibt, dann schließt man den Zufluß des Glycerins; die Nadel fällt. Man bringt sie durch eine Schraube in horizontale Lage. Vor jeder Wägung wird das Glycerin mittels einer kleinen Flügelpumpe *J* in das oberste Gefäß I_1 übergepumpt. Bei Wagen für größere Reservoire [2]) werden die Glyceringefäße durch passende Akkumulatore ersetzt.

Wie aus der Beschreibung erhellt, beruht die Konstruktion des Apparates auf dem Prinzip des Gleichgewichtes zwischen dem Druck einer Flüssigkeitssäule auf einen bestimmten Teil der Bodenfläche des Behälters einerseits und dem Druck einer Quecksilbersäule von entsprechender Höhe und Querschnitt andererseits. Durch die Anwendung der Glyceringefäße wird die Möglichkeit geboten, die einzelnen Flüssigkeitssäulen durch äquivalente Luftsäulen zu messen. Die Luftsäule im Reservoirröhrchen *B* entspricht 1 Atm. und dem Gewicht der Quecksilbersäule.

---

[1]) 1 P[illegible]

[2]) [illegible] m 16 bis 48[illegible] Tonnen (à 1000 kg) Inhalt

Alle Teile des Apparates sind sehr genau kalibriert. Besonders ɿau berechnet ist das Verhältnis der Bodenfläche des Behälters zum ʟerschnitt des Quecksilbergefäßes. Deshalb läßt sich der Apparat ɪr für ein Reservoir von bestimmtem Querschnitt anwenden, oder ɪch für eine beliebige Anzahl von Reservoiren gleichen uerschnittes. Es ist also klar, daß für horizontale Reservoire (mit ariablem Querschnitt) die Wage nicht anwendbar ist.

In Moskau und Umgebung scheint die Wage sich allmählich ein-ɒürgern zu wollen. Der relativ hohe Preis derselben (etwa 2500 Mk.) nacht sie nur größeren Konsumenten flüssiger Brennstoffe zugänglich. Die Anschaffungskosten decken sich aber ziemlich leicht durch die Genauigkeit der Wägung.

Außer der Genauigkeit und Empfindlichkeit, die bis 4 kg auf 16 Tonnen reicht, besitzt der Apparat noch folgende Eigenschaften: 1. In einer Wandniesche im Arbeitszimmer des Direktors aufgestellt, nimmt der Apparat einen ganz unbedeutenden Platz ein, und gestattet nicht nur das jeweilige Flüssigkeitsquantum in einem beliebigen Behälter der Serie festzustellen, sondern auch zu bemerken, welche Veränderungen des Flüssigkeitsgewichtes seit der letzten Wägung[1]) durch etwaigen Diebstahl, Ablassen von Wasser usw. eingetreten sind. 2. Die Wägung geschieht fast automatisch, ohne das Kabinet verlassen zu müssen, durch einfaches Überfließenlassen des Glycerins von oben nach unten. 3. Es ist klar, daß jedes Reservoir in der Serie eine andere Flüssigkeit enthalten kann; so zum Beispiel kann eine Serie aus Kerosinreservoiren bestehen, die andere kann mit Masut[2]) oder irgend einer anderen Flüssigkeit gefüllt sein. 4. Bei der Wägung erleidet der Apparat keine dem Flüssigkeitsgewichte proportionale Anstrengung, weshalb er gar nicht abgenutzt wird; mit der Zeit kann höchstens ein Auswaschen des Quecksilbers notwendig werden, oder eventuell ein geringer Zusatz von Quecksilber oder Glycerin in die entsprechenden Gefäße. 5. Der Preis des Apparates steht in keinem proportionalen Zusammenhange mit dem Fassungsvermögen der Behälter, was schon daraus zu ersehen ist, daß die Wage mit einem ganzen System von Reservoiren gleichen Querschnitts verbunden werden kann. In der Praxis verbindet man sogar fast immer die Wage mit zwei Behältern gleichen Querschnitts. 6. Die Anschaffung der Wage macht die Anwendung von Thermoaräometern, sowie Vorrichtungen zum Messen des Flüssigkeitsvolumens überflüssig.

Wie jedes genaue physikalische Instrument, verlangt auch die Sacharoffsche Wage eine entsprechende Schonung. Zum Schutz vor Staub, Wind usw. wird die Wage in einem dicht schließenden, streng vertikal stehenden Schrank montiert. Unter diesen Bedingungen arbeitet

---

[1]) Zweckmäßigerweise wird ein Wagejournal geführt.
[2]) Masut oder Naphtharückstände.

das Instrument mit einer Genauigkeit, die in der Technik kaum zu erwarten wäre. Einige Apparate habe ich mehrmals in Arbeit gesehen, und stets mit gleicher Genauigkeit. Es wäre deshalb anzunehmen, daß die Wage eine allgemeine Verbreitung verdient. Dieses könnte aber erst dann geschehen, wenn der Apparat einer genauen wissenschaftlichen Prüfung unterzogen würde, z. B. in der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Vorläufig ist es, bei dem Mangel an Jahresberichten, speziell über die technische Erdölliteratur, sogar schwer zu sagen, ob nicht analoge Versuche der direkten Wägung von Flüssigkeiten in stationären Behältern von anderen Erfindern gemacht wurden.

Zuletzt sei erwähnt, daß ich die Sacharoffsche Wägevorrichtung zuerst 1903 in der Zeitschrift „Njeftjanoje Djelo" Nr. 17 (Baku) beschrieben habe. Wegen der unzweifelhaften Bedeutung, welche eine analoge Vorrichtung, nicht nur für die Erdölindustrie anderer Distrikte, sondern auch für andere Industriezweige überhaupt haben kann, habe ich es für notwendig gefunden, auch die deutschen Fachgenossen mit diesem jedenfalls hoch interessanten Instrumente bekannt zu machen. Zu diesem Behufe habe ich den Apparat in diesem Jahre in der Rigaschen Industriezeitung Nr. 3 (S. 25 bis 27) beschrieben. Ich glaubte dabei, daß solch eine Beschreibung nur willkommen sein kann, indem sie die Gesichtskreise der Fachleute wesentlich erweitert.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Die indirekte Wägung von Erdölprodukten nach ihrem Volumen und spezifischen Gewichte.

Wie gesagt, wurden Versuche der direkten Wägung von Flüssigkeiten in stationären Behältern, namentlich von größerem Inhalte, erst in der jüngsten Zeit vorgenommen. (Zuerst vor etwa 8 bis 10 Jahren.) Im großen ganzen begnügt man sich noch heute mit der Ermittelung des Flüssigkeitsgewichtes aus dem Volumen und dem spezifischen Gewichte derselben. Die Methoden zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurden zur Genüge erörtert. Es erübrigt also, der Berechnung des Volumens, d. h. des kubischen Inhaltes von Behältern, einige Worte zu widmen.

Der Inhalt der Behälter steht mit der Form derselben im innigsten Zusammenhange. Bei den am meisten verbreiteten eisernen Behältern kommt hauptsächlich die Zylinderform (vertikal und horizontal, d. h. mit konstantem und variablem Querschnitt) in Betracht, seltener die Form des Parallelepipedons und des Kegels. Bei den ihre Zeit ablebenden Erdreservoiren kommt, wie wir gesehen haben, entweder die Obeliskform oder die des Parallelepipeds in Betracht. In dieser Reihenfolge wollen wir die Frage auch behandeln.

Vertikale zylindrische Reservoire. Für einen Zylinder von ›nstanter Wandstärke, auf dessen Wandungen kein Druck von nnen ausgeübt wird, wäre das Volumen $V = \frac{\pi D^2}{4}$ oder πR^2, venn D und R den äußeren Durchmesser bzw. Halbmesser bedeuten.

Es ist aber klar, daß auch die Wandstärken mit in Betracht gezogen werden müssen, um den nützlichen Durchmesser des Behälters zu erhalten. Man ist übereingekommen (und ist das von dem russischen Finanzministerium vorschriftsmäßig festgesetzt), den äußeren Kreisumfang bzw. Halbmesser an der zweiten Zarge, von unten gerechnet, zu messen, und von dem so berechneten Halbmesser die halbe Blechstärke der zweiten Zarge in Abzug zu bringen, um den nützlichen (wahren) Halbmesser zu erhalten.

Dieser nützliche Halbmesser r wäre also (Fig. 57)

$$r = R - \frac{\delta_2}{2} \qquad (1)$$

Eine einfache mathematische Überlegung überzeugt uns, daß man eine von diesem Werte ganz geringe Abweichung erhalten würde, wenn man alle Blechstärken der übrigen Zargen in Betracht zöge.

Fig. 57.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß man stets bei jeder Kontrolle den nützlichen Halbmesser messen muß und nie den konstruktiven Halbmesser benutzen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. weicht stets der effektive Durchmesser von dem konstruktiven etwas ab und 2. ändert sich der Durchmesser eines Behälters unter dem Einflusse der ihn anfüllenden Flüssigkeit, der der Jahreszeit entsprechenden Temperatur usw. So beträgt zum Beispiel die Ausdehnung des Kreisumfanges eines voll gefüllten eisernen Behälters von etwa 3600 Tonnen Inhalt etwa $1^1/_2$ Zoll (à 25 mm).

Diese Ausdehnung der Wandungen eines eisernen Behälters unter dem Einflusse des inneren Flüssigkeitsdruckes läßt sich übrigens sehr leicht berechnen, und zwar auf folgende Weise:

Es bedeuten:

E den Elastizitätsmodulus,

πD den Kreisumfang des Behälters in Centimetern,

K_z die zulässige Spannung des Flußeisens,

$\varDelta$ die gesuchte Ausdehnung der Behälterwandungen in Centimetern,

o ist

$$\varDelta = \frac{K_z \times \pi D \,\text{cm}}{E} \qquad (2)$$

Die Formel (2) bedeutet, daß die Ausdehnung der Reservoirandungen eines voll gefüllten eisernen Behälters unter dem Einflusse

des inneren Flüssigkeitsdruckes direkt proportional dem Umfange desselben und der zulässigen Spannung des Eisens ist und indirekt proportional dem Elektrizitätsmodulus. Ist der Behälter nicht voll gefüllt, so ist der rechte Teil der Formel (2) mit dem betreffenden Bruchteil der Füllung zu multiplizieren, also zum Beispiel bei einer Füllung bis zur Hälfte mit 0,5.

Setzt man in die obige Formel (2) die Werte der betreffenden Buchstaben ein, so erhält man zum Beispiel für einen Behälter von 3600 Tonnen Inhalt:

$$\Delta = \frac{K_s \times \pi D \,\text{cm}}{E} = \frac{900 \times 72 \times 22}{7 \times 2\,100\,000} = \text{etwa } 3{,}2\,\text{cm},$$

was mit den in der Praxis beobachteten $1^1/_2$ Zoll ziemlich gut übereinstimmt. Bei dieser Substitution wurde K_s nach Bach zu 900 kg pro Quadratcentimeter gewonnen (für Flußeisen 900 bis 1200 kg), $\pi = \frac{22}{7}$ und $D = 72$ Fuß (à 33,3 cm annähernd).

Ist nach Formel (1) r in Metern ermittelt, so bedeutet

$$q = \pi r^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

den Flächeninhalt des Behälterbodens in Quadratmetern,

$$v = 0{,}01\, \pi r^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

das Volumen einer 1 cm dicken Flüssigkeitsschicht.

Ist H die beobachtete Höhe der Flüssigkeitsschicht im Behälter in Centimetern, so ist

$$V = 0{,}0001 \times \pi r^2 H \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

das beobachtete Flüssigkeitsvolumen, und

$$P = V \times d \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

das gesuchte Flüssigkeitsgewicht, falls d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet.

Will man die Höhe der Flüssigkeitssäule in zwei einander diametral gegenüberliegenden Punkten des Behälters messen (bei etwaigen Abweichungen des Behälters von der Vertikale), dann stellt die Flüssigkeit einen abgestutzten Zylinder dar, und haben wir dann:

$$V_2^1 = \pi r^2 \times \frac{h_1 + h_2}{2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Ist eine der Höhen $= 0$, was bei Öl- oder Wasserresten in schief stehenden Behältern [1]) vorkommen kann, so ist

$$V_2^0 = \pi r^2 \times \frac{h_1}{2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

---

[1]) Oder bei Behältern mit schiefen Böden, wie solche als Ersatz von konischen Böden gemacht werden.

Bei drei Höhenmessungen (S. 211) hat

$$V_3 = \pi 2^2 \times \frac{h_1 + h_2 + h_3}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Vertikale prismatische (viereckige) Reservoire. Nach dem Gesagten wird sich das Volumen derselben ohne weiteres ermitteln lassen. Bedeuten a, b und c die nützlichen Dimensionen des Parallelepipedons, so ist sein Volumen

$$V = a b c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

und speziell für den Würfel, falls $a = b = c$ ist

$$V_w = a^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Horizontale zylindrische Reservoire oder zylindrische Behälter mit variablem Querschnitt (Fig. 58). Man sieht, daß die Berechnung des kubischen Inhaltes von solchen Behältern sich in erster Linie auf die Berechnung der Länge einer beliebigen Sehne d_n zurückführt, d. h. einer Sehne, welche n Centimeter vom oberen oder unteren Nullpunkte d_0 entfernt ist.

Fig. 58.

Aus der Zeichnung erhellt ohne weiteres, daß:

$$d_n = 2\sqrt{2rn - n^2} = 2\sqrt{dn - n^2} \quad . \quad (12)$$

Nach diesem Gesetz ändern sich die Sehnenlängen in beiden Hälften des horizontalen Zylinders, und zwar in der untersten immer zunehmend von Minimum Null bis Maximum d, in der obersten Hälfte immer abnehmend von d bis Null, wobei n alle möglichen positiven Grenzen von 0 bis $r = \frac{d}{2}$ annehmen kann. (Der Einfachheit halber werden wir uns nur mit den ganzen Werten begnügen.)

Wird nämlich

$$n = r = \frac{d}{2} \text{ (Centimeter)},$$

dann wird:

$$d_n = 2\sqrt{d \cdot \frac{d}{2} - \frac{d^2}{4}} = 2\sqrt{\frac{d^2}{4}} = d.$$

Bei $n = 0$ wird auch $d_n = 0$.

Die weitere Aufgabe ist nun, das Volumen einer zylindrischen Lamelle zwischen zwei um 1 cm entfernten Sehnen von der Länge d_n und d_{n+1} und bei einer Behälterlänge $= l$ (in Metern) zu berechnen. Dasselbe ist[1])

$$v = 0{,}01 \times \frac{d_n + d_{n+1}}{2} \times l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Durch successive Summierung solcher Lamellenvolumina erhält man das Gesamtvolumen des Zylinders; die Arbeit erscheint von vorn-

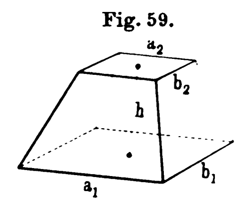
[1]) Der dabei begangene Fehler ist außerordentlich klein.

herein etwas undankbar zu sein. Beachtet man aber, daß manche Firma über etwa 100 solcher Reservoire verfügt, und daß in der Regel alle zweckmäßig gleich dimensioniert sind, so sieht man, daß es sich lohnt, einmal solch eine an und für sich etwas umständliche Berechnung auszuführen.

Parallelepipedartige Erdreservoire. Von dem aus den drei Dimensionen der Flüssigkeitsschicht ermittelten Volumen (S. 219) sind selbstverständlich die Eigenvolumina der das Dach tragenden Holzpfeiler, des Saugrohres mit dem Saugkorbe usw. in Abzug zu bringen. Ist dieses Gesamteigenvolumen einmal berechnet, so kann der jeweilig in der Flüssigkeit stehende Volumenteil ohne weiteres ermittelt werden, indem das Volumen pro Centimeter Tiefe mit der Centimeterzahl multipliziert wird (Fig. 52).

Obeliskförmige Erdreservoire (Fig. 51). Diese Form ist, wie gesagt, die verbreitetste und kann von der Form eines Walmendaches abgeleitet werden, welches erstens mit dem First (Kamm) nach unten umgekippt und zweitens parallel der Grundfläche abgeschnitten ist, so daß der First oder Kamm eines Erdreservoirs erhalten werden kann, wenn man die zwei längeren Wände der Grube im Gedanken bis zu ihrem Durchschnitt fortsetzt. Man erhält im Schnitt die Kammlinie, an deren Enden die Spitzen der Dreiecke befindlich sind, welche beim Fortsetzen der unparallelen Trapezseiten der zwei kleineren Wände des Erdreservoirs entstehen. Man sieht, daß der Obelisk oder Damm keinen Punkt beim Fortsetzen seiner Seiten gibt, sondern eine Kammlinie (Schnittlinie). Darin liegt der Unterschied eines Dammes oder Obelisken von einer abgestutzten quadratischen Pyramide[1]) (Fig. 59).

Fig. 59.



Das Volumen eines solchen Körpers (Damm oder Obelisk) berechnet man gewöhnlich nach der Formel:

$$V = \tfrac{1}{6} h \{(2 a_1 + a_2) b_1 + (2 a_2 + a_1) b_2\} \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Diese Formel läßt sich aus der Figur sehr leicht ableiten, und verwandelt sich in die Formel für das Volumen einer abgestutzten quadratischen Pyramide, wenn $a_1 = b_1$ und $a_2 = b_2$ ist. Dann hat man:

$$V_p = \tfrac{1}{6} h \{(2 a_1 + a_2) a_1 + (2 a_2 + a_1) a_2\} = \tfrac{1}{3} h (a_1^2 + a_2^2 + a_1 a_2).$$

Setzt man: $a_1^2 = p_1$ und $a_2^2 = p_2$, so erhält man die bekannte Formel für das Volumen einer abgestutzten Pyramide

$$V_p = \tfrac{1}{3} (p_1 + p_2 + \sqrt{p_1 p_2}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

---

[1]) Jeder der zwei Teile eines obeliskförmigen Erdreservoirs hat die Form eines umgekippten Obelisken, d. h. eines solchen mit der kleineren Grundfläche nach unten gerichteten.

Ich habe deshalb hier diese elementare Berechnung angeführt, weil n in der Praxis schlechtweg die Formel (14) mit der Formel (15) rtauscht und zwar deshalb, weil die Formel (15) etwas einfacher als 4) ist.

Zuweilen findet man bei großen Erdreservoiren fertige Tabellen, e nach dem auf S. 219 angegebenen Prinzip zusammengestellt sind. an berechnet in analoger Weise die Längen der parallelen Trapeziten, die vom Boden des Behälters nach oben zunehmen. Alsdann estimmt man die Lamellenvolumina für eine Lamellendicke von je cm usw. Beachtet man aber einerseits den äußerst primitiven harakter eines Erdreservoirs, andererseits auch die Unbeständigkeit er Reservoirdimensionen, die nach jedem Remont des Behälters sich ndern; so ist einleuchtend, daß solche Volumentabellen in keiner Weise rem Zwecke entsprechen. — Es ist vielmehr auch hier eine effektive imensionenmessung bei jeder Kontrolle vorzunehmen.

Anhang I.

Tabellen

des

spezifischen Gewichtes von Kerosin und Naphtharückständen bei verschiedenen Temperaturen nach Celsius und Réaumur.

Tabelle des spezifischen Gewichtes von Naphtharückst

(1

— 12	0,9169	0,9179	0,9189	0,9199	0,9209	0,9219	0,9229	0,9239	0,9249
— 11	0,9162	0,9172	0,9182	0,9192	0,9202	0,9212	0,9222	0,9232	0,9242
— 10	0,9156	0,9166	0,9176	0,9186	0,9196	0,9206	0,9216	0,9226	0,9236
— 9	0,9150	0,9160	0,9170	0,9180	0,9190	0,9200	0,9210	0,9220	0,9230
— 8	0,9144	0,9154	0,9164	0,9174	0,9184	0,9194	0,9204	0,9214	0,9224
— 7	0,9137	0,9147	0,9157	0,9167	0,9177	0,9187	0,9197	0,9207	0,9217
— 6	0,9131	0,9141	0,9151	0,9161	0,9171	0,9181	0,9191	0,9201	0,9211
— 5	0,9125	0,9135	0,9145	0,9155	0,9165	0,9175	0,9185	0,9195	0,9205
— 4	0,9119	0,9129	0,9139	0,9149	0,9159	0,9169	0,9179	0,9189	0,9199
— 3	0,9112	0,9122	0,9132	0,9142	0,9152	0,9162	0,9172	0,9182	0,9192
— 2	0,9106	0,9116	0,9126	0,9136	0,9146	0,9156	0,9166	0,9176	0,9186
— 1	0,9100	0,9110	0,9120	0,9130	0,9140	0,9150	0,9160	0,9170	0,9180
0	0,9094	0,9104	0,9114	0,9124	0,9134	0,9144	0,9154	0,9164	0,9174
+ 1	0,9087	0,9097	0,9107	0,9117	0,9127	0,9137	0,9147	0,9157	0,9167
+ 2	0,9081	0,9091	0,9101	0,9111	0,9121	0,9131	0,9141	0,9151	0,9161
+ 3	0,9075	0,9085	0,9095	0,9105	0,9115	0,9125	0,9135	0,9145	0,9155
+ 4	0,9069	0,9079	0,9089	0,9099	0,9109	0,9119	0,9129	0,9139	0,9149
+ 5	0,9062	0,9072	0,9082	0,9092	0,9102	0,9112	0,9122	0,9132	0,9142
+ 6	0,9056	0,9066	0,9076	0,9086	0,9096	0,9106	0,9116	0,9126	0,9136
+ 7	0,9050	0,9060	0,9070	0,9080	0,9090	0,9100	0,9110	0,9120	0,9130
+ 8	0,9044	0,9054	0,9064	0,9074	0,9084	0,9094	0,9104	0,9114	0,9124
+ 9	0,9037	0,9047	0,9057	0,9067	0,9077	0,9087	0,9097	0,9107	0,9117
+ 10	0,9031	0,9041	0,9051	0,9061	0,9071	0,9081	0,9091	0,9101	0,9111
+ 11	0,9025	0,9035	0,9045	0,9055	0,9065	0,9075	0,9085	0,9095	0,9105
+ 12	0,9018	0,9028	0,9038	0,9048	0,9058	0,9068	0,9078	0,9088	0,9098
+ 13	0,9012	0,9022	0,9032	0,9042	0,9052	0,9062	0,9072	0,9082	0,9092
+ 14	0,9006	0,9016	0,9026	0,9036	0,9046	0,9056	0,9066	0,9076	0,9086
+ 15	**0,9000**	**0,9010**	**0,9020**	**0,9030**	**0,9040**	**0,9050**	**0,9060**	**0,9070**	**0,9080**
+ 16	0,8993	0,9003	0,9013	0,9023	0,9033	0,9043	0,9053	0,9063	0,9073
+ 17	0,8987	0,8997	0,9007	0,9017	0,9027	0,9037	0,9047	0,9057	0,9067
+ 18	0,8981	0,8991	0,9001	0,9011	0,9021	0,9031	0,9041	0,9051	0,9061
+ 19	0,8975	0,8985	0,8995	0,9005	0,9015	0,9025	0,9035	0,9045	0,9055
+ 20	0,8968	0,8978	0,8988	0,8998	0,9008	0,9018	0,9028	0,9038	0,9048
+ 21	0,8962	0,8972	0,8982	0,8992	0,9002	0,9012	0,9022	0,9032	0,9042
+ 22	0,8956	0,8966	0,8976	0,8986	0,8996	0,9006	0,9016	0,9026	0,9036
+ 23	0,8949	0,8959	0,8969	0,8979	0,8989	0,8999	0,9009	0,9019	0,9029
+ 24	0,8943	0,8953	0,8963	0,8973	0,8983	0,8993	0,9003	0,9013	0,9023
+ 25	0,8937	0,8947	0,8957	0,8967	0,8977	0,8987	0,8997	0,9007	0,9017
+ 26	0,8931	0,8941	0,8951	0,8961	0,8971	0,8981	0,8991	0,9001	0,9011
+ 27	0,8924	0,8934	0,8944	0,8954	0,8964	0,8974	0,8984	0,8994	0,9004
+ 28	0,8918	0,8928	0,8938	0,8948	0,8958	0,8968	0,8978	0,8988	0,8998
+ 29	0,8912	0,8922	0,8932	0,8942	0,8952	0,8962	0,8972	0,8982	0,8992
+ 30	0,8906	0,8916	0,8926	0,8936	0,8946	0,8956	0,8966	0,8976	0,8986

sut) bei verschiedenen Temperaturen nach Celsius.

peratur 15°.)

269	0,9279	0,9289	0,9299	0,9309	0,9319	0,9329	0,9339	0,9349	0,9359	0,9369
262	0,9272	0,9282	0,9292	0,9302	0,9312	0,9322	0,9332	0,9342	0,9352	0,9362
256	0,9266	0,9276	0,9286	0,9296	0,9306	0,9316	0,9326	0,9336	0,9346	0,9356
250	0,9260	0,9270	0,9280	0,9290	0,9300	0,9310	0,9320	0,9330	0,9340	0,9350
244	0,9254	0,9264	0,9274	0,9284	0,9294	0,9304	0,9314	0,9324	0,9334	0,9344
237	0,9247	0,9257	0,9267	0,9277	0,9287	0,9297	0,9307	0,9317	0,9327	0,9337
231	0,9241	0,9251	0,9261	0,9271	0,9281	0,9291	0,9301	0,9311	0,9321	0,9331
225	0,9235	0,9245	0,9255	0,9265	0,9275	0,9285	0,9295	0,9305	0,9315	0,9325
219	0,9229	0,9239	0,9249	0,9259	0,9269	0,9279	0,9289	0,9299	0,9309	0,9319
212	0,9222	0,9232	0,9242	0,9252	0,9262	0,9272	0,9282	0,9292	0,9302	0,9312
206	0,9216	0,9226	0,9236	0,9246	0,9256	0,9266	0,9276	0,9286	0,9296	0,9306
200	0,9210	0,9220	0,9230	0,9240	0,9250	0,9260	0,9270	0,9280	0,9290	0,9300
194	0,9204	0,9214	0,9224	0,9234	0,9244	0,9254	0,9264	0,9274	0,9284	0,9294
187	0,9197	0,9207	0,9217	0,9227	0,9237	0,9247	0,9257	0,9267	0,9277	0,9287
181	0,9191	0,9201	0,9211	0,9221	0,9231	0,9241	0,9251	0,9261	0,9271	0,9281
175	0,9185	0,9195	0,9205	0,9215	0,9225	0,9235	0,9245	0,9255	0,9265	0,9275
169	0,9179	0,9189	0,9199	0,9209	0,9219	0,9229	0,9239	0,9249	0,9259	0,9269
162	0,9172	0,9182	0,9192	0,9202	0,9212	0,9222	0,9232	0,9242	0,9252	0,9262
156	0,9166	0,9176	0,9186	0,9196	0,9206	0,9216	0,9226	0,9236	0,9246	0,9256
150	0,9160	0,9170	0,9180	0,9190	0,9200	0,9210	0,9220	0,9230	0,9240	0,9250
144	0,9154	0,9164	0,9174	0,9184	0,9194	0,9204	0,9214	0,9224	0,9234	0,9244
137	0,9147	0,9157	0,9167	0,9177	0,9187	0,9197	0,9207	0,9217	0,9227	0,9237
131	0,9141	0,9151	0,9161	0,9171	0,9181	0,9191	0,9201	0,9211	0,9221	0,9231
125	0,9135	0,9145	0,9155	0,9165	0,9175	0,9185	0,9195	0,9205	0,9215	0,9225
118	0,9128	0,9138	0,9148	0,9158	0,9168	0,9178	0,9188	0,9198	0,9208	0,9218
112	0,9122	0,9132	0,9142	0,9152	0,9162	0,9172	0,9182	0,9192	0,9202	0,9212
106	0,9116	0,9126	0,9136	0,9146	0,9156	0,9166	0,9176	0,9186	0,9196	0,9206
100	**0,9110**	**0,9120**	**0,9130**	**0,9140**	**0,9150**	**0,9160**	**0,9170**	**0,9180**	**0,9190**	**0,9200**
093	0,9103	0,9113	0,9123	0,9133	0,9143	0,9153	0,9163	0,9173	0,9183	0,9193
087	0,9097	0,9107	0,9117	0,9127	0,9137	0,9147	0,9157	0,9167	0,9177	0,9187
081	0,9091	0,9101	0,9111	0,9121	0,9131	0,9141	0,9151	0,9161	0,9171	0,9181
075	0,9085	0,9095	0,9105	0,9115	0,9125	0,9135	0,9145	0,9155	0,9165	0,9175
068	0,9078	0,9088	0,9098	0,9108	0,9118	0,9128	0,9138	0,9148	0,9158	0,9168
062	0,9072	0,9082	0,9092	0,9102	0,9112	0,9122	0,9132	0,9142	0,9152	0,9162
056	0,9066	0,9076	0,9086	0,9096	0,9106	0,9116	0,9126	0,9136	0,9146	0,9156
049	0,9059	0,9069	0,9079	0,9089	0,9099	0,9109	0,9119	0,9129	0,9139	0,9149
043	0,9053	0,9063	0,9073	0,9083	0,9093	0,9103	0,9113	0,9123	0,9133	0,9143
037	0,9047	0,9057	0,9067	0,9077	0,9087	0,9097	0,9107	0,9117	0,9127	0,9137
031	0,9041	0,9051	0,9061	0,9071	0,9081	0,9091	0,9101	0,9111	0,9121	0,9131
024	0,9034	0,9044	0,9054	0,9064	0,9074	0,9084	0,9094	0,9104	0,9114	0,9124
018	0,9028	0,9038	0,9048	0,9058	0,9068	0,9078	0,9088	0,9098	0,9108	0,9118
012	0,9022	0,9032	0,9042	0,9052	0,9062	0,9072	0,9082	0,9092	0,9102	0,9112
006	0,9016	0,9026	0,9036	0,9046	0,9056	0,9066	0,9076	0,9086	0,9096	0,9106

Tabelle des spezifischen Gewichtes von Ke

(N

— 12	0,8371	0,8381	0,8391	0,8401	0,8411	0,8421	0,8431	0,8441	0,8451
— 11	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8404	0,8414	0,8424	0,8434	0,8444
— 10	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406	0,8416	0,8426	0,8436
— 9	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379	0,8389	0,8399	0,8409	0,8419	0,8429
— 8	0,8342	0,8352	0,8362	0,8372	0,8382	0,8392	0,8402	0,8412	0,8422
— 7	0,8335	0,8345	0,8355	0,8365	0,8375	0,8385	0,8395	0,8405	0,8415
— 6	0,8328	0,8338	0,8348	0,8358	0,8368	0,8378	0,8388	0,8398	0,8408
— 5	0,8321	0,8331	0,8341	0,8351	0,8361	0,8371	0,8381	0,8391	0,8401
— 4	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394
— 3	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387
— 2	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380
— 1	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373
0	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366
+ 1	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309	0,8319	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359
+ 2	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8322	0,8332	0,8342	0,8352
+ 3	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295	0,8305	0,8315	0,8325	0,8335	0,8345
+ 4	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8308	0,8318	0,8328	0,8338
+ 5	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8291	0,8301	0,8311	0,8321	0,8331
+ 6	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324
+ 7	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317
+ 8	0,8230	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300	0,8310
+ 9	0,8222	0,8232	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302
+ 10	0,8215	0,8225	0,8235	0,8245	0,8255	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295
+ 11	0,8208	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288
+ 12	0,8201	0,8211	0,8221	0,8231	0,8241	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281
+ 13	0,8194	0,8204	0,8214	0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274
+ 14	0,8187	0,8197	0,8207	0,8217	0,8227	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267
+ 15	**0,8180**	**0,8190**	**0,8200**	**0,8210**	**0,8220**	**0,8230**	**0,8240**	**0,8250**	**0,8260**
+ 16	0,8173	0,8183	0,8193	0,8203	0,8213	0,8223	0,8233	0,8243	0,8253
+ 17	0,8166	0,8176	0,8186	0,8196	0,8206	0,8216	0,8226	0,8236	0,8246
+ 18	0,8159	0,8169	0,8179	0,8189	0,8199	0,8209	0,8219	0,8229	0,8239
+ 19	0,8152	0,8162	0,8172	0,8182	0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232
+ 20	0,8145	0,8155	0,8165	0,8175	0,8185	0,8195	0,8205	0,8215	0,8225
+ 21	0,8138	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218
+ 22	0,8131	0,8141	0,8151	0,8161	0,8171	0,8181	0,8191	0,8201	0,8211
+ 23	0,8124	0,8134	0,8144	0,8154	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204
+ 24	0,8117	0,8127	0,8137	0,8147	0,8157	0,8167	0,8177	0,8187	0,8197
+ 25	0,8109	0,8119	0,8129	0,8139	0,8149	0,8159	0,8169	0,8179	0,8189
+ 26	0,8102	0,8112	0,8122	0,8132	0,8142	0,8152	0,8162	0,8172	0,818
+ 27	0,8095	0,8105	0,8115	0,8125	0,8135	0,8145	0,8155	0,8165	0,817
+ 28	0,8088	0,8098	0,8108	0,8118	0,8128	0,8138	0,8148	0,8158	0,816
+ 29	0,8081	0,8091	0,8101	0,8111	0,8121	0,8131	0,8141	0,8151	0,816
+ 30	0,8074	0,8084	0,8094	0,8104	0,8114	0,8124	0,8134	0,8144	0,81

ɔleum) bei verschiedenen Temperaturen nach Celsius.

ʼatur 15°.)

0,8481	0,8491	0,8501	0,8511	0,8521	0,8531	0,8541	0,8551	0,8561	0,8571
0,8474	0,8484	0,8494	0,8504	0,8514	0,8524	0,8534	0,8544	0,8554	0,8564
0,8466	0,8476	0,8486	0,8496	0,8506	0,8516	0,8526	0,8536	0,8546	0,8556
0,8459	0,8469	0,8479	0,8489	0,8499	0,8509	0,8519	0,8529	0,8539	0,8549
0,8452	0,8462	0,8472	0,8482	0,8492	0,8502	0,8512	0,8522	0,8532	0,8542
0,8445	0,8455	0,8465	0,8475	0,8485	0,8495	0,8505	0,8515	0,8525	0,8535
0,8438	0,8448	0,8458	0,8468	0,8478	0,8488	0,8498	0,8508	0,8518	0,8528
0,8431	0,8441	0,8451	0,8461	0,8471	0,8481	0,8491	0,8501	0,8511	0,8521
0,8424	0,8434	0,8444	0,8454	0,8464	0,8474	0,8484	0,8494	0,8504	0,8514
0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507
0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460	0,8470	0,8480	0,8490	0,8500
0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493
0,8396	0,8406	0,8416	0,8426	0,8436	0,8446	0,8456	0,8466	0,8476	0,8486
0,8389	0,8399	0,8409	0,8419	0,8429	0,8439	0,8449	0,8459	0,8469	0,8479
0,8382	0,8392	0,8402	0,8412	0,8422	0,8432	0,8442	0,8452	0,8462	0,8472
0,8375	0,8385	0,8395	0,8405	0,8415	0,8425	0,8435	0,8445	0,8455	0,8465
0,8368	0,8378	0,8388	0,8398	0,8408	0,8418	0,8428	0,8438	0,8448	0,8458
0,8361	0,8371	0,8381	0,8391	0,8401	0,8411	0,8421	0,8431	0,8441	0,8451
0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8404	0,8414	0,8424	0,8434	0,8444
0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437
0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430
0,8332	0,8342	0,8352	0,8362	0,8372	0,8382	0,8392	0,8402	0,8412	0,8422
0,8325	0,8335	0,8345	0,8355	0,8365	0,8375	0,8385	0,8395	0,8405	0,8415
0,8318	0,8328	0,8338	0,8348	0,8358	0,8368	0,8378	0,8388	0,8398	0,8408
0,8311	0,8321	0,8331	0,8341	0,8351	0,8361	0,8371	0,8381	0,8391	0,8401
0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394
0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387
0,8290	**0,8300**	**0,8310**	**0,8320**	**0,8330**	**0,8340**	**0,8350**	**0,8360**	**0,8370**	**0,8380**
0,8283	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373
0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366
0,8269	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309	0,8319	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359
0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8322	0,8332	0,8342	0,8352
0,8255	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295	0,8305	0,8315	0,8325	0,8335	0,8345
0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8308	0,8318	0,8328	0,8338
0,8241	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281	0,8291	0,8301	0,8311	0,8321	0,8331
0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324
0,8227	0,8237	0,8247	0,8257	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317
0,8219	0,8229	0,8239	0,8249	0,8259	0,8269	0,8279	0,8289	0,8299	0,8309
0,8212	0,8222	0,8232	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302
0,8205	0,8215	0,8225	0,8235	0,8245	0,8255	0,8265	0,8275	0,8285	0,8295
0,8198	0,8208	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288
0,8191	0,8201	0,8211	0,8221	0,8231	0,8241	0,8251	0,8261	0,8271	0,8281
0,8184	0,8194	0,8204	0,8214	0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274

Tabelle des spezifischen Gewichtes von Naphtharück

— 10	0,9173	0,9183	0,9193	0,9203	0,9213	0,9223	0,9233	0,9243	0,92
— 9	0,9166	0,9176	0,9186	0,9196	0,9206	0,9216	0,9226	0,9236	0,92
— 8	0,9159	0,9169	0,9179	0,9189	0,9199	0,9209	0,9219	0,9229	0,92
— 7	0,9151	0,9161	0,9171	0,9181	0,9191	0,9201	0,9211	0,9221	0,92
— 6	0,9144	0,9154	0,9164	0,9174	0,9184	0,9194	0,9204	0,9214	0,92
— 5	0,9137	0,9147	0,9157	0,9167	0,9177	0,9187	0,9197	0,9207	0,92
— 4	0,9130	0,9140	0,9150	0,9160	0,9170	0,9180	0,9190	0,9200	0,92
— 3	0,9122	0,9132	0,9142	0,9152	0,9162	0,9172	0,9182	0,9192	0,92
— 2	0,9115	0,9125	0,9135	0,9145	0,9155	0,9165	0,9175	0,9185	0,91
— 1	0,9108	0,9118	0,9128	0,9138	0,9148	0,9158	0,9168	0,9178	0,91
0	0,9100	0,9110	0,9120	0,9130	0,9140	0,9150	0,9160	0,9170	0,91
+ 1	0,9093	0,9103	0,9113	0,9123	0,9133	0,9143	0,9153	0,9163	0,91
+ 2	0,9086	0,9096	0,9106	0,9116	0,9126	0,9136	0,9146	0,9156	0,91
+ 3	0,9079	0,9089	0,9099	0,9109	0,9119	0,9129	0,9139	0,9149	0,91
+ 4	0,9071	0,9081	0,9091	0,9101	0,9111	0,9121	0,9131	0,9141	0,91
+ 5	0,9064	0,9074	0,9084	0,9094	0,9104	0,9114	0,9124	0,9134	0,91
+ 6	0,9057	0,9067	0,9077	0,9087	0,9097	0,9107	0,9117	0,9127	0,91
+ 7	0,9050	0,9060	0,9070	0,9080	0,9090	0,9100	0,9110	0,9120	0,91
+ 8	0,9043	0,9053	0,9063	0,9073	0,9083	0,9093	0,9103	0,9113	0,91
+ 9	0,9036	0,9046	0,9056	0,9066	0,9076	0,9086	0,9096	0,9106	0,91
+ 10	0,9029	0,9039	0,9049	0,9059	0,9069	0,9079	0,9089	0,9099	0,91
+ 11	0,9021	0,9031	0,9041	0,9051	0,9061	0,9071	0,9081	0,9091	0,91
+ 12	0,9014	0,9024	0,9034	0,9044	0,9054	0,9064	0,9074	0,9084	0,90
+ 13	0,9007	0,9017	0,9027	0,9037	0,9047	0,9057	0,9067	0,9077	0,90
+ 14	**0,9000**	**0,9010**	**0,9020**	**0,9030**	**0,9040**	**0,9050**	**0,9060**	**0,9070**	**0,90**
+ 15	0,8992	0,9002	0,9012	0,9022	0,9032	0,9042	0,9052	0,9062	0,90
+ 16	0,8985	0,8995	0,9005	0,9015	0,9025	0,9035	0,9045	0,9055	0,90
+ 17	0,8978	0,8988	0,8998	0,9008	0,9018	0,9028	0,9038	0,9048	0,90
+ 18	0,8971	0,8981	0,8991	0,9001	0,9011	0,9021	0,9031	0,9041	0,90
+ 19	0,8963	0,8973	0,8983	0,8993	0,9003	0,9013	0,9023	0,9033	0,904
+ 20	0,8956	0,8966	0,8976	0,8986	0,8996	0,9006	0,9016	0,9026	0,90
+ 21	0,8949	0,8959	0,8969	[illegible]	,8989	0,8999	0,9009	0,9019	0,90
+ 22	0,8941	0,895			[illegible]	0,8991	0,9001	0,9011	0,90
+ 23	0,8934					84	0,8994	0,9004	0,901
+ 24						7	0,8987	0,8997	0,90
+ 25							0,8980	0,8990	0,90

bei verschiedenen Temperaturen nach Réaumur.

ur 14°.)

,9283	0,9293	0,9303	0,9313	0,9323	0,9333	0,9343	0,9353	0,9363	0,9373
,9276	0,9286	0,9296	0,9306	0,9316	0,9326	0,9336	0,9346	0,9356	0,9366
,9269	0,9279	0,9289	0,9299	0,9309	0,9319	0,9329	0,9339	0,9349	0,9359
,9261	0,9271	0,9281	0,9291	0,9301	0,9311	0,9321	0,9331	0,9341	0,9351
,9254	0,9264	0,9274	0,9284	0,9294	0,9304	0,9314	0,9324	0,9334	0,9344
,9247	0,9257	0,9267	0,9277	0,9287	0,9297	0,9307	0,9317	0,9327	0,9337
,9240	0,9250	0,9260	0,9270	0,9280	0,9290	0,9300	0,9310	0,9320	0,9330
,9232	0,9242	0,9252	0,9262	0,9272	0,9282	0,9292	0,9302	0,9312	0,9322
,9225	0,9235	0,9245	0,9255	0,9265	0,9275	0,9285	0,9295	0,9305	0,9315
,9218	0,9228	0,9238	0,9248	0,9258	0,9268	0,9278	0,9288	0,9298	0,9308
,9210	0,9220	0,9230	0,9240	0,9250	0,9260	0,9270	0,9280	0,9290	0,9300
,9203	0,9213	0,9223	0,9233	0,9243	0,9253	0,9263	0,9273	0,9283	0,9293
,9196	0,9206	0,9216	0,9226	0,9236	0,9246	0,9256	0,9266	0,9276	0,9286
,9189	0,9199	0,9209	0,9219	0,9229	0,9239	0,9249	0,9259	0,9269	0,9279
,9181	0,9191	0,9201	0,9211	0,9221	0,9231	0,9241	0,9251	0,9261	0,9271
,9174	0,9184	0,9194	0,9204	0,9214	0,9224	0,9234	0,9244	0,9254	0,9264
,9167	0,9177	0,9187	0,9197	0,9207	0,9217	0,9227	0,9237	0,9247	0,9257
,9160	0,9170	0,9180	0,9190	0,9200	0,9210	0,9220	0,9230	0,9240	0,9250
,9153	0,9163	0,9173	0,9183	0,9193	0,9203	0,9213	0,9223	0,9233	0,9243
,9146	0,9156	0,9166	0,9176	0,9186	0,9196	0,9206	0,9216	0,9226	0,9236
,9139	0,9149	0,9159	0,9169	0,9179	0,9189	0,9199	0,9209	0,9219	0,9229
,9131	0,9141	0,9151	0,9161	0,9171	0,9181	0,9191	0,9201	0,9211	0,9221
0,9124	0,9134	0,9144	0,9154	0,9164	0,9174	0,9184	0,9194	0,9204	0,9214
0,9117	0,9127	0,9137	0,9147	0,9157	0,9167	0,9177	0,9187	0,9197	0,9207
0,9110	**0,9120**	**0,9130**	**0,9140**	**0,9150**	**0,9160**	**0,9170**	**0,9180**	**0,9190**	**0,9200**
0,9102	0,9112	0,9122	0,9132	0,9142	0,9152	0,9162	0,9172	0,9182	0,9192
0,9095	0,9105	0,9115	0,9125	0,9135	0,9145	0,9155	0,9165	0,9175	0,9185
0,9088	0,9098	0,9108	0,9118	0,9128	0,9138	0,9148	0,9158	0,9168	0,9178
0,9081	0,9091	0,9101	0,9111	0,9121	0,9131	0,9141	0,9151	0,9161	0,9171
0,9073	0,9083	0,9093	0,9103	0,9113	0,9123	0,9133	0,9143	0,9153	0,9163
0,9066	0,9076	0,9086	0,9096	0,9106	0,9116	0,9126	0,9136	0,9146	0,9156
0,9059	0,9069	0,9079	0,9089	0,9099	0,9109	0,9119	0,9129	0,9139	0,9149
0,9051	0,9061	0,9071	0,9081	0,9091	0,9101	0,9111	0,9121	0,9131	0,9141
0,9044	0,9054	0,9064	0,9074	0,9084	0,9094	0,9104	0,9114	0,9124	0,9134
,9037	0,9047	0,9057	0,9067	0,9077	0,9087	0,9097	0,9107	0,9117	0,9127
,9030	0,9040	0,9050	0,9060	0,9070	0,9080	0,9090	0,9100	0,9110	0,9120

Tabelle des spezifischen Gewichtes von K

C

— 10	0,8371	0,8381	0,8391	0,8401	0,8411	0,8421	0,8431	0,8441	0,8451
— 9	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443
— 8	0,8355	0,8365	0,8375	0,8385	0,8395	0,8405	0,8415	0,8425	0,8435
— 7	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427
— 6	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379	0,8389	0,8399	0,8409	0,8419
— 5	0,8331	0,8341	0,8351	0,8361	0,8371	0,8381	0,8391	0,8401	0,8411
— 4	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363	0,8373	0,8383	0,8393	0,8403
— 3	0,8315	0,8325	0,8335	0,8345	0,8355	0,8365	0,8375	0,8385	0,8395
— 2	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347	0,8357	0,8367	0,8377	0,8387
— 1	0,8299	0,8309	0,8319	0,8329	0,8339	0,8349	0,8359	0,8369	0,8379
0	0,8291	0,8301	0,8311	0,8321	0,8331	0,8341	0,8351	0,8361	0,8371
+ 1	0,8283	0,8293	0,8303	0,8313	0,8323	0,8333	0,8343	0,8353	0,8363
+ 2	0,8275	0,8285	0,8295	0,8305	0,8315	0,8325	0,8335	0,8345	0,8355
+ 3	0,8267	0,8277	0,8287	0,8297	0,8307	0,8317	0,8327	0,8337	0,8347
+ 4	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340
+ 5	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8322	0,8332
+ 6	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324
+ 7	0,8236	0,8246	0,8256	0,8266	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316
+ 8	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8308
+ 9	0,8220	0,8230	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300
+ 10	0,8212	0,8222	0,8232	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292
+ 11	0,8204	0,8214	0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284
+ 12	0,8196	0,8206	0,8216	0,8226	0,8236	0,8246	0,8256	0,8266	0,8276
+ 13	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268
+ 14	**0,8180**	**0,8190**	**0,8200**	**0,8210**	**0,8220**	**0,8230**	**0,8240**	**0,8250**	**0,826**
+ 15	0,8172	0,8182	0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232	0,8242	0,825
+ 16	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,8204	0,8214	0,8224	0,8234	0,8244
+ 17	0,8156	0,8166	0,8176	0,8186	0,8196	0,8206	0,8216	0,8226	0,823
+ 18	0,8148	0,8158	0,8168	0,8178	0,8188	0,8198	0,8208	0,8218	0,822
+ 19	0,8140	0,8150	0,8160	0,8170	0,8180	0,8190	0,8200	0,8210	0,822
+ 20	0,8132	0,8142	0,8152	0,8162	0,8172	0,8182	0,8192	0,8202	0,821
+ 21	0,8124	0,8134	0,8144	0,8154	0,8164	0,8174	0,8184	0,8194	0,820
+ 22	0,8116	0,8126	0,813[illegible]	[illegible]	0,8156	0,8166	0,8176	0,8186	0,819
+ 23	0,8108	0,81[illegible]				0,8158	0,8168	0,8178	0,818
+ 24	0,81[illegible]					[illegible]	0,8160	0,8170	0,818
+ 25						[illegible]	0,8152	0,8162	0,817

(Petroleum) bei verschiedenen Temperaturen nach Réaumur.

temperatur 14°.)

0,8471	0,8481	0,8491	0,8501	0,8511	0,8521	0,8531	0,8541	0,8551	0,8561	0,8571
0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523	0,8533	0,8543	0,8553	0,8563
0,8455	0,8465	0,8475	0,8485	0,8495	0,8505	0,8515	0,8525	0,8535	0,8545	0,8555
0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507	0,8517	0,8527	0,8537	0,8547
0,8439	0,8449	0,8459	0,8469	0,8479	0,8489	0,8499	0,8509	0,8519	0,8529	0,8539
0,8431	0,8441	0,8451	0,8461	0,8471	0,8481	0,8491	0,8501	0,8511	0,8521	0,8531
0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483	0,8493	0,8503	0,8513	0,8523
0,8415	0,8425	0,8435	0,8445	0,8455	0,8465	0,8475	0,8485	0,8495	0,8505	0,8515
0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467	0,8477	0,8487	0,8497	0,8507
0,8399	0,8409	0,8419	0,8429	0,8439	0,8449	0,8459	0,8469	0,8479	0,8489	0,8499
0,8391	0,8401	0,8411	0,8421	0,8431	0,8441	0,8451	0,8461	0,8471	0,8481	0,8491
0,8383	0,8393	0,8403	0,8413	0,8423	0,8433	0,8443	0,8453	0,8463	0,8473	0,8483
0,8375	0,8385	0,8395	0,8405	0,8415	0,8425	0,8435	0,8445	0,8455	0,8465	0,8475
0,8367	0,8377	0,8387	0,8397	0,8407	0,8417	0,8427	0,8437	0,8447	0,8457	0,8467
0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420	0,8430	0,8440	0,8450	0,8460
0,8352	0,8362	0,8372	0,8382	0,8392	0,8402	0,8412	0,8422	0,8432	0,8442	0,8452
0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8404	0,8414	0,8424	0,8434	0,8444
0,8336	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396	0,8406	0,8416	0,8426	0,8436
0,8328	0,8338	0,8348	0,8358	0,8368	0,8378	0,8388	0,8398	0,8408	0,8418	0,8428
0,8320	0,8330	0,8340	0,8350	0,8360	0,8370	0,8380	0,8390	0,8400	0,8410	0,8420
0,8312	0,8322	0,8332	0,8342	0,8352	0,8362	0,8372	0,8382	0,8392	0,8402	0,8412
0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344	0,8354	0,8364	0,8374	0,8384	0,8394	0,8404
0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356	0,8366	0,8376	0,8386	0,8396
0,8288	0,8298	0,8308	0,8318	0,8328	0,8338	0,8348	0,8358	0,8368	0,8378	0,8388
0,8280	**0,8290**	**0,8300**	**0,8310**	**0,8320**	**0,8330**	**0,8340**	**0,8350**	**0,8360**	**0,8370**	**0,8380**
0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8322	0,8332	0,8342	0,8352	0,8362	0,8372
0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324	0,8334	0,8344	0,8354	0,8364
0,8256	0,8266	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316	0,8326	0,8336	0,8346	0,8356
0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8308	0,8318	0,8328	0,8338	0,8348
0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300	0,8310	0,8320	0,8330	0,8340
0,8232	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292	0,8302	0,8312	0,8322	0,8332
0,8224	0,8234	0,8244	0,8254	0,8264	0,8274	0,8284	0,8294	0,8304	0,8314	0,8324
0,8216	0,8226	0,8236	0,8246	0,8256	0,8266	0,8276	0,8286	0,8296	0,8306	0,8316
0,8208	0,8218	0,8228	0,8238	0,8248	0,8258	0,8268	0,8278	0,8288	0,8298	0,8308
0,8200	0,8210	0,8220	0,8230	0,8240	0,8250	0,8260	0,8270	0,8280	0,8290	0,8300
0,8192	0,8202	0,8212	0,8222	0,8232	0,8242	0,8252	0,8262	0,8272	0,8282	0,8292

Zu der Tabelle auf S. 10 und 11.

Anhang II.

Destillationsverhalten einiger in der Tabelle angegebener Erdöle russischer Fundorte.

Nr.[1])	Fundort	Destillationsverhalten
1.	Balachany	Siehe S. 58.
2.	Bibi-Eybath	„ „ 58.
3.	Binagady	„ „ 58 und 186.
4.	Surachany	„ „ 58.
5.	Geran	Durch überhitzten Dampf (400° C) wird das Öl lediglich auf Schmieröle verarbeitet.
7.	Ssignach (Zarskije Kolodzy) (0,896)	(siehe unten)
10.	Kiljazy [2])	(siehe unten)
11.	Kubinscher Fundort	Siehe S. 55.

7. Ssignach (Zarskije Kolodzy) (0,896):

Ausbeuten			
Solaröl (0,880)	Zylinderöl (0,960 $17^1/_2$° C)	Rückst. (Spez. Gew. 1,01—1,03)	Verlust
40 Proz.	40 Proz. Flammpunkt 200° C; Auslaufdauer 15 Min.	15 Proz. (Harz)	5 Proz.

Benzin (0,715)	Kerosin (0,815)	Schmieröl	Residuen	Summa	Analytiker
6,4 Proz.	34,20 Proz.	39,70 Proz.	9,70	100 Proz.	Meyer (Schädler, Technologie d. Fette)

10. Kiljazy [2]):

Benzin	Ligroin	Kerosin	Residuen
0,3 Proz.	18,7 Proz.	57,8 Proz.	23,1 Proz. 0,9264 Flammp. 129° C

Derbent . . . .

Temperatur	Bis 150°	150—200°	200—220°	220—250°	250—270°	270—300°	300—310°
Prozent . . .	0,45	12,4	6,2	7,2	6	5,1	2,4
Spez. Gew. . .	0,741	0,7912	0,8111	0,831	0,8485	0,8665	
Flammpunkt .	Unter 0°	17°	31,5°	44°	—	75°	

Anmerkung: Kerosindestillat (0,8217), Flammpunkt 30° C, Ausbeute 31,8 Proz. Unter Anwendung von Dephlegmatoren kann die Ausbeute erhöht werden.

Bei der Verarbeitung auf Leucht- und Schmieröle liefert das Öl:

Kerosin	Solaröl	Spindelöl	Maschinenöl	Zylinderöle und vaselinartige Öle	Harz (festes Goudron)	Verlust
34 Proz.	17 Proz.	4,6 Proz.	6,1 Proz.	16 Proz.	18—20 Proz.	2—5 Proz.
0,8217	0,860	0,903—0,910	0,920—0,927	0,939—0,950	—	—

Anmerkung: Paraffingehalt nach der Methode von Zaloziecky = 0,9 Proz.

15. Insel Tscheleken . . . .

Destillationsresultate nach Charitschkoff:

Temperatur	Bis 100°	100—150°	150—270°	270—285°	285—300°	Residuen
Prozent	0,25 Benzin	1,75 —	27,9 Kerosin	4,1 —	3,9 —	60 —
Flammpunkt . . .	—	—	—	74° C	—	140° C
Spez. Gew.	—	—	—	0,8374	0,8442	0,9078

Anmerkung: Paraffingehalt nach der Methode von Engler und Zaloziecky = 5 Proz. Ausbeute an reinem Paraffin (Schmelzpunkt 50° C) = 3 Proz.

[1]) Nr. der erwähnten Tabelle (S. 10 und 11).

[2]) Steht dem Erdöl aus Chider-Sindy sehr nahe und ist fast durchsichtig (rot).

Destillationsverhalten einiger in der Tabelle angegebener Erdöle russischer Fundorte. (Fortsetzung.)

Nr.	Fundort	Destillationsverhalten
16.	Njeftjanaja Gora	siehe unten

Benzin	Ligroin	Kerosin	Solaröl
0,3 Proz.	4,8 Proz.	17,9 Proz.	7,8 Proz.
—	0,754	0,8171	0,840

Anmerkungen: Die Rückstände nach 270° haben ein spez. Gew. = 0,907, nach 310° C = 0,9144, bei Flammpunkten 134° und 151° C, Paraffingehalt = 2,2 Proz. (kristallinisch und amorph.)

Nr.	Fundort	Destillationsverhalten
17.	Ljakany[1]	siehe unten

Temperatur	100—150° C	150—270° C	270—300° C	Rückstand	Verlust
Prozent	0,5	23,8	8,3	62,8	3,6
Flammpunkt	—	23° C	—	125° C	—
Spez. Gew.	0,720	0,7911	—	0,902	—

Anmerkungen: Schwefelgehalt nach der Methode von Lidoff = 0,57 Proz. Paraffingehalt nach dem Verfahren von Zukoff und Pantjuchoff = 2,6 Proz.

Nr.	Fundort	Destillationsverhalten
19.	Grosny	Siehe S. 59 bis 61.

Nr.	Fundort	Spez. Gew.	Bis 150° C	150—200° C	200—250° C	250—275° C	275—310° C
21.	Schirwanskaja Stanitza	0,8515	23,4 Proz.	12,54 Proz.	10,41 Proz.	4,90 Proz.	—
22.	Chadijanskaja „	0,8790	11,3 „	10,47 „	8,7 „	7,6 „	—
23.	Njeftjanaja[2] „	0,9480	—	—	10,5 Proz. (200—275° C)		12,7 Proz.

Diese drei Destillationen wurden vom Bergingenieur A. S. Doroschenko ausgeführt, und betrachtet er die Fraktion bis 150° C als Benzin, die übrigen als Kerosin.

Temperatur	100—150° C	150—200° C	200—250° C	250—300° C	300—320° C
Prozent	3,2	6,4	10,7	26,7	8,7
Spez. Gew.	0,7506	0,773	0,822	0,886	0,929

Das Gemisch der Fraktionen II, III und IV (43,8 Proz) betrachtet Potylitzin als die Leuchtölausbeute.

27. Uchta . . . .

Destillationsresultate nach von Wangel (Spez. Gew. 0,882):

	Benzin			Kerosin			Solaröl	
Temper. ° C	22—100	100—120	120—150	150—200	200—250	250—270	270—300	300—320
Prozent . .	1,62	2,05	4,21	8,63	12,26	5,68	4,53	3,24
Spez. Gew. .	0,714	0,7378	0,7577	0,7864	0,8136	0,8379	0,8479	0,852

Zusammenfassung:

Benzin . . . . 7,88 Proz.
Kerosin . . . . 26,57 „
Solaröl . . . . 7,77 „

Die Destillationsresultate nach Bockljewsky eines Erdöles vom spez. Gew. 0,923 sind wenig zuverlässig und werden deshalb nicht angeführt. Die Daten von Wangels scheinen aber ebenfalls revisionsbedürftig zu sein.

28. Ssachalin (Tal Allas) . . . . . Siehe S. 11.
29. „ (bei der Bucht Ny) . „ „ 59.
30. „ (Fluß Nutowo) . . . „ „ 59.

[1]) Fast identisch mit dem Typus I des Tschelekenschen Erdöles.
[2]) Hier ist die Möglichkeit einer stattgehabten Zersetzung anzunehmen.

Anhang III.

Destillationsresultate von einigen Erdölen verschiedener Fundorte.

(Europa, Asien, Amerika.)

I. Destillation galizischer Erdöle. (Nach Zaloziecki, „Naphtha" 1902.)

Nr.	Fundorte	Destillate und Ausbeute in Prozenten					Summa
		Benzin (unraff.)	Kerosin	Schweres Öl	Paraffin	Harz u. Asphalt	
1.	Schodnica .	10	53	26,5	1,5	9,0	100
2.	Wankowa .	10	45	34,0	1,5	9,5	100
3.	Zmieinka .	9	42	39,0	1,0	9,0	100
4.	Boryslaw .	6	45	33,0	4,0	12,0	100
5.	Uritz . . .	6	40	44,0	—	10,0	100

Bei der Verarbeitung paraffinfreien Erdöles auf Schmieröle (nur solches ist für diese Zwecke tauglich) erhält man aus den schweren Ölen folgende Destillatausbeuten in Prozenten, auf das Rohöl bezogen:

Öle	Spez. Gew.	Ausbeute Proz.
Solaröl	—	4
Maschinenöl	0,905	6
„	0,910	15
„	0,920—0,930	19

II. Destillationsresultate einiger japanischer Erdöle[1]). (Nach A. V. Ragosin[2]), Njeftjanoje Djelo 1902, S. 794.)

Nr.	Fundorte	Spez. Gew. der Erdöle	Destillate u. Ausbeute in Proz.			Sa.
			Benzin	Kerosin	Naphtha-rückstände	
1.	Niitsou	0,921	—	20,0	72,0	92,0
2.	Nagaoka . . .	0,866	21,8	38,8	37,9	98,5
3.	Gendoi	0,825	20,8	51,0	27,0	98,8
4.	Amase	0,818	25,0	53,0	21,0	99,0
5.	Kitano	0,884	16,0	37,0	45,0	98,0
6.	Nagawire . . .	0,899	10,0	36,0	52,0	98,0
7.	Kurakawa . .	0,927	—	20,0	70,0	90,0
8.	Mjagawa . . .	0,891	15,0	36,7	42,2	93,9

[1]) Sehr ausführliche Untersuchung dieser und anderer japanischer Erdöle haben wir Prof. Schin-Ichi-Takano in Tokio zu verdanken (siehe S. 3). Hier kann darauf nicht näher eingegangen werden.

[2]) Auf Grund von Angaben von Bentford van Walkenburg, der Japan besuchte.

I. Destillationsverhalten des Erdöles aus Ssachalin [1]).

(Nach Angaben vom Bergingenieur L. Bazewitsch.)

tur: K. S. Platonoff, Die Erdölfundorte Amerikas. Baku 1905 [2]).

Farbe des Erdöles dunkelbraun. Spez. Gew. (17,5° C) 0,899.

Fraktionen	Spezifisches Gewicht	Ausbeute Proz.
Bis 100° C	—	—
100 bis 150° C	—	0,7
150 „ 200° C	0,824	8,3
200 „ 250° C	0,858	18,8
250 „ 300° C	0,881	21,0
Rückstand	0,930	50,0
Summa	—	98,8

Dies Gemisch der ersten drei Fraktionen wurde als Kerosin be-tet; es wies ein spez. Gew. 0,849 auf und war gelblich gefärbt. der Raffinierung mit Schwefelsäure und Natronlauge war das Gew. 0,846 und die Färbung kaum merklich. Der Flammpunkt 68° C im Apparate von Pensky-Martens. In Lampen mit guten nern verbrennen die Fraktionen bis 250° C sehr gut.

Über sachalinische Erdöle aus anderen Gegenden war bereits auf 9 die Rede.

IV. Die Destillation des Erdöles aus der Insel Borneo.

(Nach A. V. Ragosin, Fabrik von M. Samuel.)

chaft: Sanga-Sanga. Leichtes, paraffinfreies Erdöl vom spez. Gew. 0,862 bei 15° C.

Fraktionen	Spez. Gew.	Proz.	Fraktionen	Spez. Gew.	Proz.
bis 130° C Benzin	0,768	11,2	230 bis 250° C	0,876	7,5
„ 150° C Kerosin	0,783	11,3	250 „ 270° C	0,905	7,7
„ 170° C	0,799	10,5	270 „ 290° C	—	3,6
„ 190° C	0,811	7,7	Rückstand (flüssig) .	0,971	26,0
„ 210° C	0,828	8,0	Summa	—	99,0
„ 230° C	0,850	6,5			

Anmerkung: Die Ausbeute an Warendestillaten bei dem erwähnten ist die folgende:

Destillate	Benzin	18,5 Proz.
	Kerosin [3])	51,9 „
	Rückstände	29,6 „
	Summa	100,0 Proz.

[1]) Insel Ssachalin, nördlicher Teil, Ortschaft Tal Allas.
[2]) Anhang.
[3]) Spez. Gew. 0,829 bis 0,835

V. Destillationsresultate eines Erdöles aus Süd-Sumatra.

(Nach A. V. Ragosin.)

Ortschaft: Campong-Mignack. Spez. Gew. 0,792 bei 15° C.

Fraktionen	Spez. Gew.	Proz.	Fraktionen	Spez. Gew.	Proz.
Bis 110° C Benzin . .	0,711	15,3	210 bis 230° C	0,826	4,[illegible]
110 bis 130° C	0,742	18,7	230 „ 250° C	0,842	3,[illegible]
130 „ 150° C Kerosin	0,764	14,0	250 „ 270° C	0,862	3,[illegible]
150 „ 170° C	0,782	10,6	270 „ 290° C	0,880	3,[illegible]
170 „ 190° C	0,796	9,0	Rückstand	0,958	12,[illegible]
190 „ 210° C	0,813	5,3	Summa	—	100,[illegible]

Anmerkung: An Warendestillaten wurden folgende Mengen gewonne[illegible]

Leichtes Benzin	10 Proz.
Schweres [1]) Benzin	32 „
Kerosin [2])	46 „
Residuen	12 „
Summa	100 Proz.

VI. Destillationsverhalten und chemische Zusammensetzun[g] des Erdöles aus Texas.

(Nach K. Charitschkoff, Njeftjanoje Djelo, 1902, S. 605.)

Ortschaft: Korsikana. Spez. Gew. 0,8048 bei 15° C. Reich an Benzinen 0,69[illegible] Farbe braunrot; durchsichtig; grün fluoreszierend.

Fraktionen	Spez. Gew.	Prozente	
Bis 100° C	0,6835	8,0	Benzin
100 bis 150° C . .	0,7360	15,2	
150 „ 270° C . .	0,7831	29,2	Kerosin
270 „ 300° C . .	0,8290	28,8	
Rückstand	0,8864	15,6	
Verlust	—	3,2	
Summa	—	100,0 Proz.	

Was die chemische Zusammensetzung dieses Erdöles anbetrifft, s[o] wäre folgendes zu erwähnen:

Gehalt an reinem Paraffin	0,2 Proz.
„ „ Stickstoff	0,07 „
„ „ Schwefel [3])	0,24 „

[1]) In Palembang als Brennstoff angewandt.

[2]) Spez. Gew. 0,810 bis 0,813. Flammpunkt und Farbento[n] des Bakuschen Kerosins nahezu gleich ($2^1/_8$ M bis $2^3/_4$ M).

[3]) Nach Lidoff bestimmt.

Es sei ferner erwähnt, daß unter anderen Prof. **Harrington** ein ıikanisches leichtes Erdöl untersuchte, und zwar vom spez. Gew. |586 und einem Flammpunkte von 22,7° C. Seine Resultate können ır nicht als maßgebend betrachtet werden.

VII. Vergleichende Destillation einiger amerikanischer Erdöle. (Nach Richardson.)

Fundorte	Destillatausbeuten in Prozenten				Beginn des Siedens
	Unter 150° C	150—300° C	300—350° C	350—400° C	
Bjumont [1]) .	2,5	40	20	25	110° C
Pennsylvanien	21,0	21	14	23	80° C
Lima	23,0	21	21	27	23° C

III. Vergleichende Destillation einiger Erdöle aus Amerika, Baku und Westeuropa.

Fundorte	Spez. Gew.	Beginn des Siedens °C	Destillatausbeuten in Prozenten			Summa
			Unt. 150° C	150—300° C	Über 305° C	
Korsikana . .	0,821	80	34,6	40	15,4	100
Pennsylvanien .	0,818	82	21,3	38	40,7	100
Galizien . . .	0,824	90	26,5	47	26,5	100
Baku	0,859	91	23,0	38	39,0	100
Elsaß	0,907	135	3,0	50	47,0	100
Hannover . . .	0,899	170	—	32	68,0	100

Anhang IV.

ur Frage über die Entzündbarkeit von Erdölprodukten in offenen Behältern und über das Löschen derselben.

Im dritten Kapitel haben wir, so weit es ging, die Fragen über en Entflammungspunkt und Entzündungspunkt von Mineralölen beprochen. Wir haben eben gesehen, daß diese Konstanten bei den chweren Ölen neben anderen Eigenschaften ihre Anwendbarkeit als Schmiermittel bestimmen, bei den leichten Ölen dagegen ihre Anwendbarkeit für Leuchtzwecke, denn letztere setzt vor allen Dingen einen genügend hohen Flammpunkt voraus. Fällt der Flammpunkt zu niedrig aus, so wird das Öl als feuergefährlich, und mithin für ıchtzwecke unanwendbar, betrachtet.

ˉso, daß zur Entzündung eines Öles dasselbe Temperatur seines Flammpunktes bzw.

: 2,4 Proz.

Zündpunktes gebracht werden muß. So lehren uns sowohl Laboratoriumsversuche als auch die Technik des Feuerlöschens: sola[illegible] die Temperatur des Öles unterhalb des Flammpunktes b[illegible] Zündpunktes liegt, kann keine Entzündung des Öles e[illegible] treten, selbst wenn der Öloberfläche eine Flamme genäh[illegible] und für genügenden Luftzutritt gesorgt wird [1]).

Diese Betrachtungen seien der Beschreibung einiger Löschv[illegible] suche von brennenden Erdölprodukten vorausgeschickt. [illegible] selben habe ich gegen 1901 im Auftrage der Direktion der Gesellsc[illegible] „Masut" in Moskau ausgeführt, und möchte ich hier die gewonn[illegible] Schlüsse vorführen.

Es wurde mir nämlich der Auftrag gegeben, die löschende W[illegible] kung einiger Salzlösungen, wie Pottasche, Kochsalz usw., die ja im[illegible] leicht zu beschaffen sind, und in Baku, sowie im Wolgagebiet den Ruf[illegible] guten Löschmitteln bereits gewonnen hatten, zu untersuchen. Von Was[illegible] als Löschmittel für Öle kann natürlich keine Rede sein, da die Öle da[illegible] schwimmen, und ruhig fortbrennen. Ferner können Überhitzungen [illegible] entstehenden Wasserdämpfe durch die bedeutend höher siede[illegible] Mineralöle eintreten, was die verhängnisvollsten Überwerfungen [illegible] brennenden Öle über die Ränder der Behälter nach sich ziehen k[illegible] 1901 geschah ein solches Unglück mit zahlreichen Menschenopfer[illegible] der „Weißen Stadt" von Baku [2]).

Von diesem Standpunkte ausgehend, schien es mir, daß ein Lö[illegible] mittel desto sicherer wirken muß, je geringer die Differenz zwis[illegible] seinem Siedepunkte und dem der zu löschenden Öle ist. Diesen [illegible] dingungen schienen passende Chlorcalciumlösungen, die in [illegible] Technik leicht und billig zu beschaffen sind, zu entsprechen. [illegible] Unanoff suchte den möglichen Überhitzungen des Lös[illegible]

---

[1]) Die Selbstentzündung des Erdöles wird von verschiedenen Se[illegible] als wissenschaftlich unbegründet betrachtet. Bereits Bolley (Zürich) [illegible] hauptete, daß eine Selbstentzündung des Erdöles ohne vorherige Entwi[illegible] lung von Dämpfen unmöglich ist. Ähnliche Ansichten sprachen 1870 [illegible] hochverdienten russischen Chemiker Butleroff und Zinin bei Gelege[illegible] einer Explosion eines der mit Erdöl beladenen Schiffe in Kronstadt aus. [illegible] auch direkte Versuche bestätigen nicht nur das Gesagte, sondern beweisen, [illegible] zur Entzündung von Erdöl außer der Nähe einer Flamme noch die [illegible] füllung der übrigen, oben erwähnten Bedingungen erforderlich ist. G[illegible] schambaroff beschreibt in seinem Werke „Die Erdölheizung" folge[illegible] Versuch, der 1887 in St. Petersburg gemacht wurde, und zwar in der [illegible] sicht, zu untersuchen, ob es möglich wäre, Erdöl in einem Behälter d[illegible] Abfeuern eines Kanonenschusses zu entzünden. Zu diesem Behufe w[illegible] in eiserne, mit Erdöl gefüllte Reservoire aus 37 bis 4[illegible] schützen geschossen, und stellte es sich dabei herau[illegible] nur keine Entzündung eintrat, sondern, daß die Erw[illegible] unbedeutend war. (Gulischambaroff 1894, S. 27.)

[2]) In dieser Veranlassung [illegible] auch meine Ve[illegible]

ssers derart vorzubeugen, daß er empfahl, von unten in n Ölbehälter kaltes Wasser hineinzupumpen [1]).

Nachdem sowohl das Wasser in flüssigem Zustande wie das zerubte Wasser (durch eine Forsunka) und der Wasserdampf keine schwirkungen ausübten, ging ich zu Löschversuchen mit Salzlösungen ber. Trotz jeder Erwartung erwies sich auch eine gesättigte Chlorlciumlösung, die ja in den sogenannten „Chlorcalciumbädern" eine mperatur von 180° C gewährt, ohne jegliche löschende Wirkung. alog versagten auch mehrere andere Salzlösungen, wie die Versuche, ich dem Feuerwehrkongreß in Moskau 1902 mitteilte, bewiesen ösungen von $NaCl$, $(NH_4)2CO_3$, $BaCl_2$, $FeSO_4 . 7H_2O$, Alaun, Bleietat, ferner konzentrierte und verdünnte Ammoniaklösungen).

Nur Lösungen von Alkalicarbonaten (etwa 6 bis 8 Proz.) en in unerklärlicher Weise [2]) eine rasche und vollständige schende Wirkung auf brennende Mineralöle aus.

Interessant ist es dabei, wie schwer (s. oben) ein Öl zu entzünden , und wie relativ leicht das Löschen mit den Carbonatlösungen gelieht, ferner wie gering der Verbrauch an Löschmaterial ist. Ich diente mich einer kleinen Gartenpumpe mit einem Pumpenzylinder n $2^1/_2''$ Durchmesser, und gelang es, mit einem Eimer (etwa 12 Liter) r Pottaschelösung etwa 200 kg brennenden Erdöles, Masuts oder schungen derselben mit Kerosin zu löschen. Jedesmal erlosch die amme nach etwa 90 Sekunden, während zur Entzündung r Öle etwa 150 Sekunden notwendig waren. Es versteht sich selbst, daß die Entzündungsdauer von Produkten mit höherem mmpunkt als Kerosin noch größer ist. Diese Zeit war notwendig, das Öl auf die notwendige Entzündungstemperatur zu bringen. Der te Versuch geschah am 13. März 1902, die Außentemperatur war 2° R, die Temperatur des Kerosins war + 1° R. Die Entzündung te mittels eines auf eine eiserne Gabel mit einem etwa 2 m langen ff gesteckten Stück Werg geschehen, welches mit Kerosin getränkt l entzündet wurde. Beim Eintauchen in das Kerosingefäß ssung etwa 100 Liter) erlosch das brennende Werg und zündete sich wieder nach dem Herausnehmen aus dem Gefäße durch rührung mit der Luft. Um die Entzündung des, wie gesagt, kalten troleums zu bewirken, mußte dasselbe mit der erwähnten bel und dem brennenden Wergstück darauf im Laufe von va 150 Sekunden gemischt werden, um nach 90 Sekunden ch den Strahl der Carbonatlösung gelöscht zu werden.

Soviel über das Löschen. Es fragt sich nun, was geschah dabei? s wollte ich: 1. durch Messung der Temperatur der ge-

- der Bakuer Sektion der Kaiserl. russ. techn. Ges. 1901.
n Orte habe ich die Ansicht ausgesprochen, daß diese licarbonate sich vielleicht auch auf die Laugen selbst, te Laugenabfälle der Kerosinfabrikation, ausdehnen läßt.

löschten Flüssigkeit, die sich sofort nach dem Erlöschen als + 21° (26,5° C) erwies, also unterhalb des Entflammungspunktes d[illegible] Öles lag, und 2. durch die Prüfung der Eigenschaften des Öl[illegible] und des Löschmittels vor und nach dem Feuer feststellen.

Nach beendetem Löschen wurde der Inhalt des Gefäßes mittels ein[illegible] Schaufel kräftig gemischt und eine Durchschnittsprobe gezogen. Na[illegible] Abstehenlassen sah man drei Schichten: die unterste bestand aus min[illegible]ralischen Beimengungen, alsdann kam die Schicht des überschüssig[illegible] Löschmittels, und oben schwamm das gerettete braunrote Kerosi[illegible] welches folgende Eigenschaften aufwies:

Eigenschaften des Kerosins	Vor dem Feuer	Nach dem Feuer	Anmerkung
Spez. Gewicht 15° C .	0,8250	0,8354	Das gerettete Kerosin ließ sich leicht durch H_2SO_4 oder Knochenkohle entfärben.
Flammpunkt °C . . .	30°	39,5°	
Farbe	farblos	braunrot	

Das Löschmittel, eine Sodalösung von 8° Bé, hatte folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht 15° C vor dem Feuer 1,0802 } filtriert durch
" " 15° C nach " " 1,0814 } Asbestwolle.

Fassen wir nun das Gesagte zusammen und schließen den Anhang, dessen Aufnahme in die vorliegende Schrift mir anfangs bedenklich schien. Wenn ich das getan, so geschah das nur in der Absicht, die Flammpunktversuche gewissermaßen aus dem Laboratoriumsraume ins Feld zu bringen. Man wird sich doch überzeugen, welch wichtige Dienste die Betrachtungen über den Flamm- und Zündpunkt von Ölen der Menschheit im Kampfe mit der Macht des Feuers geben können. Wir werden sehen, daß das Löschen von brennenden Ölen nur in einer Kühlung derselben bestehen muß. Vielleicht würde alle Sorge für guten Feuerschutz von Ölreservoiren sich auf kühle Aufbewahrung bzw. Kühlvorrichtungen zurückführen lassen.

Was nun die Carbonatlösungen für Löschzwecke anbetrifft, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß sie eine geheimnisvolle, aber entschiedene Löschfähigkeit besitzen, die darin besteht, daß sie die Öltemperatur unter die des Flammpunktes herabsetzen (kühlend wirken [1]), ohne hierbei wesentliche Änderungen zu erleiden: die Öle verlieren beim Brennen ihre leichteren Bestandteile, die Carbonatlösungen etwas Wasser.

Das wäre alles über meine kleinen Feldversuche mit brennendem Petroleum. Entschieden sind die kolossalen Feuerbrünste in den Bohrlochdistrikten mit ganz anderem Maßstabe zu messen. Wird aber für

[1]) Warum Kältemischungen überhaupt nicht löschend wirken, ist nicht begreiflich.

e automatische Unterdrückung des Feuers im „Momente ines Entstehens“ gesorgt werden, also etwa durch ein System von enannten Sprinklern nach Grinnel, oder von leichtschmelzenden ropfen nach Hentze, so ist nicht mehr die Zeit fern, wo man ennende Erdölprodukte mit den Abfällen der Erdölproduktion, den ugenabfällen oder der daraus gewonnenen Soda wird löschen können.

Anhang V.

Rezepte von Universalbaumölmischungen für Schmierzwecke nach Kryloff. (Für Drehbänke, Lager usw.)

Zusammensetzung der Baumölmischungen in Prozenten				Eigenschaften der Baumölmischungen				
Mineralöl (Vaselinöl) Proz.	Kokosöl Proz. (Jodzahl 8,9; Verseifungszahl 260)	Rüböl Proz. (Jodzahl 100; Verseifungszahl 177)	Ricinusöl[1] Proz. (Jodzahl 84,4; Verseifungszahl 202)	Spez. Gewicht 15° C	Flammpunkt °C	Viskosität	Jodzahl	Verseifungszahl
54,3	7,3	30,7	7,7	0,8913	150—155	3,46	40	100
54	7,5	31	7,5	0,8930	155	3,46	38,65	96,5

Anmerkung: Je nach den herrschenden Preisen und gewünschten Eigenschaften kann man die Mengen der komponierenden Öle entsprechend variieren.

Die angeführte Tabelle gibt einerseits die für die Baumölmischung erforderlichen Ölmengen an, andererseits zeigt sie auch, wie die Eigenschaften der Ölkomponenten, namentlich die Jod- und Verseifungszahl, die der Baumölmischungen beeinflussen.

Folgende Zusammenstellung soll auch die Zusammenhänge der spezifischen Gewichte und Flammpunkte klarlegen:

Namen der die Baumölmischung komponierenden Öle	Ölmenge in Prozenten	Eigenschaften der Ölkomponenten		Eigenschaften der Baumölmischung	
		Spez. Gewicht 15° C	Flammpunkt °C	Spez. Gewicht 15° C	Flammpunkt °C
Ricinusöl (roh)	7,7	0,968	270	0,8913	150—155
Rüböl	30,7	0,913	224	—	—
Kokosöl	7,3	0,925	200	—	—
Vaselinöl (Parfümerieöl)	54,3	0,863 [2]	126	—	—

Anmerkung: Die gegenseitige Beeinflussung der Viskositäten ist für uns ohne Belang, da dieselben bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden müssen, also nicht vergleichbar sind.

[1]) Das Ricinusöl kann auch unraffiniert sein.
[2]) Bei 18° C.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß die Ölmengen in den Rezepten des Herrn Kryloff sich lediglich auf Baumölmischungen für Schmierzwecke beziehen, und auch dann größeren oder geringeren Änderungen ausgesetzt werden können, je nach den Preisen der Öle, welch letztere besonders von der betreffenden Saaternte abhängig sind. Bei Mißernten werden die Preise der Pflanzenöle steigen, und wird man, so weit es geht, nach einem größeren Mineralölzusatz greifen müssen. Mit dem Zusatz des kostbaren Ricinusöles ist man überhaupt sparsam; deshalb bedient sich wahrscheinlich Kryloff des rohen Ricinusöles. Bei der Darstellung von Baumölmischungen für Brennzwecke ging ich mit dem Mineralölzusatze während einer großen Mißernte an Rapssamen bis auf 70 Proz. und darüber, und dabei betrug der Zusatz an raffiniertem Ricinusöl und Rapsöl je 5 Proz., während die übrigen 20 Proz. auf das Kokosnußöl fielen. In den letzteren Jahren ist ein Mineralölzusatz von 60 Proz. bei ordinären Sorten von künstlichem Baumöl bei einem Maximum von 10 Proz. Rüböl so gut wie normal zu betrachten, und läßt sich das auf die im allgemeinen hoch stehenden Preise der vegetabilischen Öle zurückführen.

Anhang VI.

Rotationskonstanten einiger Mineralöle verschiedener Provenienz nach Rakusin.

Im Kapitel 18 habe ich eine Reihe von Erdölprodukten bestimmter Fundorte besprochen. Hier werden einige andere Produkte angeführt, die mehr technisches Interesse haben. In das Gebiet meiner Untersuchung gelangen diese Öle deshalb, weil ich anfangs mich überzeugen wollte, ob wirklich das Drehungsvermögen der Mineralöle sehr klein und nur ausnahmsweise zu beobachten ist. Ich schaffte mir dann eine möglichst große Ölkollektion an, und erst nachdem ich mich überzeugte, daß vielleicht gerade umgekehrt völlig inaktive Mineralöle zu den Seltenheiten gehören (wenigstens unter den kaukasischen), begann ich Laboratoriumsprodukte zu untersuchen. Die Daten der angeführten Tabelle geben auch zu manchen theoretischen Schlüssen Veranlassung. (Tabelle S. 246 u. 247.)

Erstens sieht man, daß es zwischen den Vaselinöldestillaten mit einer Rotation von $+1^0$ und dem Spindelöl mit einer Rotation von $+2{,}3^0$ eine Reihe von Produkten gibt, die alle möglichen Rotationskonstanten zwischen diesen zwei Größen besitzen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß man bei der Destillation des Bakuer Rohöles Produkte beliebigen Drehungsvermögens wird darstellen können, wie das jetzt mit den anderen Eigenschaften der Fall ist, und zwar ist es anzunehmen, daß das Gesagte sich auch auf eine Reihe von Abstufungen zwischen dem Spindelöl mit einer Rotation von $+2{,}3^0$ und dem Maschinenöl ($+3{,}6^0$) verallgemeinern läßt. Wenigstens scheint

ir der Übergang von + 2,3° auf + 3,6° ein zu scharfer zu sein: bei m leichteren Ölen haben wir bedeutend feinere Übergänge gesehen.

Zweitens muß es noch untersucht werden, ob die uns vorliegenden lineralöle des Handels die wahren Rotationskonstanten besitzen, enn es sind während der Destillation Racemisierungen nicht ausgeschlossen. Wenn wir zurzeit die Destillation derart führen, daß Zersetzungen vorgebeugt wird, so wird vielleicht in nächster Zukunft auch für die Vermeidung von Racemisierungen der Destillate gesorgt werden. Es werden die Produkte mit einem minimalen Wärmeaufwande dargestellt werden, und wird man neben einer Ökonomie an Brennstoffen auch Produkte hoher Qualität erzielen können. Die Möglichkeit der Destillation im Vakuum [1]) und im Vakuum des Kathodenraumes (nach Krafft), ferner die Möglichkeit der kalten Fraktionierung [2]) spricht dafür, daß ähnliche Prophezeihungen nicht ganz unbegründet sind.

Drittens sieht man, daß das Drehungsvermögen der Erdölprodukte icht nur bei den Produkten vom höchsten Siedepunkte auftritt, sondern uch bei ihren Rektifikationsprodukten, wie das Zylinderöl (Objekt Nr. 12), ei dem die Rotation noch nicht verschwunden ist.

Gewissermaßen als Kuriosität möchte ich die Objekte Nr. 17 s 19 bezeichnen. Alle drei Öle werden in Moskau als amerikanische le verkauft, weshalb sie auch mein Interesse auf sich lenkten. Der reis ist außerordentlich hoch; so wird z. B. das Öl Nr. 17 in ganz einen Flacons (etwa 7 ccm Inhalt) verkauft, und kostet solch ein lacon gegen 1 Mark (!), weil es ja ein amerikanisches Produkt sein oll. Die Menge des Öles Nr. 17 reichte kaum aus, um eine Messung es Drehungsvermögens im 50 mm-Rohr vorzunehmen. Nun stellte es ch heraus, daß sowohl das spezifische Gewicht, als das Drehungsermögen mit denen der entsprechenden kaukasischen Öle zusammenällt. Das kann doch durchaus keiner Zufälligkeit zugeschrieben erden. Es sei beiläufig bemerkt, daß der wahre Preis eines ähnlichen les bei höchstem Raffinierungsgrad nicht mehr als 0,5 Mark pro Kilo ein kann.

Zuletzt möchte ich noch bemerken, daß bei solchen geringen Ölmengen, wie eben beschrieben, das Pyknometer und das Polarimeter (50 mm-Rohr) die einzigen Mittel sind, die Natur eines Mineralöles festzustellen, da die Bestimmung des Entflammungspunktes, der Viskosität usw. bedeutend größere Ölmengen voraussetzen.

---

[1]) Vielleicht läßt sich darauf die hohe Schmierfähigkeit der Vakuumschmieröle zurückführen.

[2]) Mit einer optischen Untersuchung der kalten Erdölfraktionen befaßt sich zurzeit Herr Prof. Langowoi an der technischen Hochschule zu Moskau, wie er mir mitteilte (wir teilten so die Arbeit).

Rotationskonstanten einiger Mi[illegible]

Nummer der Ölobjekte	Namen der Öle, ihre Herkunft usw.		Farbe, Konsistenz usw.	Sp[illegible] ([illegible]
	I. Pharmazeutische Erdölpräparate.			
1.	„Steinöl" (Oleum petrae rubrum[1])		hellbraun	
2.	„ (Oleum petrae album)		farblose Flüssigkeiten	
3.	Oleum petrae rectificatum pro usu interno		farblose Flüssigkeiten	
4.	Oleum vaselini rectificatum		farblose Flüssigkeiten	
5.	„ „ bisrectificatum		farblose Flüssigkeiten	
6.	„ „ sterilisatum[2])		farblose Flüssigkeiten	
7.	„ „ (Paraffinum liquidum album)		farblose Flüssigkeiten	
	II. Einige Produkte Bakuer Herkunft.			
8.	Kerosin	Gesellsch. Gebr. Nobel	farblos	
9.	Vaselinöl (Brennöl)	Gesellsch. Gebr. Nobel	„	
10.	Solaröl	Gesellsch. Gebr. Nobel	orangerot	
11.	„ (säurefreies)	Gesellsch. Gebr. Nobel	„	
12.	Cylinderöl [illegible]	Russ.-Amer. Gesellsch. [illegible]	dunkelrot	
13a.	„ [illegible] T	Russ.-Amer. Gesellsch. [illegible]	dunkelbraun	
13b.	„ [illegible] Lösung [illegible]	[illegible]	zitronengelb	
	III. [illegible]			
[illegible]	[illegible]		[illegible]	
[illegible]	[illegible]		„	
[illegible]	[illegible]		„	
	[illegible]			
[illegible]	[illegible]		„	
[illegible]	[illegible]		„	
[illegible]	[illegible]		„	

[illegible]

.edener Provenienz nach Rakusin.

mskonstanten in Graden von Ventzke bei eine Rohrlänge von			Anmerkungen
mm	100 mm	50 mm	
,25°	—	—	
,3°	—	—	
,25°	—	—	
,7°	—	—	
,9°	—	—	
,95°	—	—	
0	—	—	
,3°	—	—	
,95°	—	—	
,85°	—	—	
,3°	+ 0,65°	—	Bei 200 mm ist das Gesichtsfeld nicht klar.
-	—	+ 0,35° (× 4)	
-	—	—	
Strahl	undurchlässig	Inaktiv	
7°	—	—	Die Ölprobe war von der Zeit gelb geworden.
5°	—	—	
	+ 1,6° (× 2)	—	Rotationskonstante + 3,2° bei 200 mm
	—	+ 0,25° (× 4)	Wyckoff, Seamans & Benedict, Made in U.S.A.
1°	—	—	
0°	—	—	

[1]) Die Bezeichnung „Sterilisatum" scheint ganz willkürlich zu sein, , auch andere Vaselinöle (ja vielleicht auch überhaupt Erdölderivate) bei r bakteriologischen Untersuchung sich als steril erwiesen. Diese ertvolle Beobachtung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. M. B. 'ermel in Moskau. Die Vaselinöle erwiesen sich, nach den Versuchen des errn Wermel, für die Entwickelung von Bakterienkulturen als ungeeignet.

Tabelle zur Bestimmung des Gewichtes von Na
(Bestätigt vom Finanz

Gewicht von 1 Cubikfuß N						
Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15°C) bezogen	Gewicht in russischen Puden	Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15° C) bezogen	Gewicht in russischen Puden	Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15° C) bezogen	Gewicht in russischen Puden	Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15° C) bezogen
0,700	1,2090	0,732	1,2642	0,764	1,3195	0,796
0,701	1,2107	0,733	1,2660	0,765	1,3212	0,797
0,702	1,2124	0,734	1,2677	0,766	1,3230	0,798
0,703	1,2142	0,735	1,2694	0,767	1,3247	0,799
0,704	1,2159	0,736	1,2711	0,768	1,3264	0,800
0,705	1,2176	0,737	1,2729	0,769	1,3281	0,801
0,706	1,2193	0,738	1,2746	0,770	1,3299	0,802
0,707	1,2211	0,739	1,2763	0,771	1,3316	0,803
0,708	1,2228	0,740	1,2781	0,772	1,3333	0,804
0,709	1,2245	0,741	1,2798	0,773	1,3350	0,805
0,710	1,2262	0,742	1,2815	0,774	1,3368	0,806
0,711	1,2280	0,743	1,2832	0,775	1,3385	0,807
0,712	1,2297	0,744	1,2850	0,776	1,3402	0,808
0,713	1,2314	0,745	1,2867	0,777	1,3420	0,809
0,714	1,2331	0,746	1,2884	0,778	1,3437	0,810
0,715	1,2349	0,747	1,2901	0,779	1,3454	0,811
0,716	1,2366	0,748	1,2919	0,780	1,3471	0,812
0,717	1,2383	0,749	1,2936	0,781	1,3489	0,813
0,718	1,2401	0,750	1,2953	0,782	1,3506	0,814
0,719	1,2418	0,751	1,2971	0,783	1,3523	0,815
0,720	1,2435	0,752	1,2988	0,784	1,3540	0,816
0,721	1,2452	0,753	1,3005	0,785	1,3558	0,817
0,722	1,2470	0,754	1,3022	0,786	1,3575	0,818
0,723	1,2487	0,755	1,3040	0,787	1,3592	0,819
0,724	1,2504	0,756	1,3057	0,788	1,3610	0,820
0,725	1,2521	0,757	1,3074	0,789	1,3627	0,821
0,726	1,2539	0,758	1,3091	0,790	1,3644	0,822
0,727	1,2556	0,759	1,3109	0,791	1,3661	0,823
0,728	1,2573	0,760	1,3126	0,792	1,3679	0,824
0,729	1,2591	0,761	1,3143	0,793	1,3696	0,825
0,730	1,2608	0,762	1,3161	0,794	1,3713	0,826
0,731	1,2625	0,763	1,3178	0,795	1,3730	0,827

…kten nach ihrem Volumen und spezifischen Gewichte.
…. Juni 1892, Nr. 2295.)

…kten in russischen Puden

… bezogen	Gewicht in russischen Puden	Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15° C) bezogen	Gewicht in russischen Puden	Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15° C) bezogen	Gewicht in russischen Puden	Spez. Gew. auf Wasser von 12° R (15° C) bezogen	Gewicht in russischen Puden
8	1,4300	0,860	1,4853	0,892	1,5406	0,924	1,5958
9	1,4318	0,861	1,4870	0,893	1,5423	0,925	1,5976
0	1,4335	0,862	1,4888	0,894	1,5440	0,926	1,5993
1	1,4352	0,863	1,4905	0,895	1,5458	0,927	1,6010
2	1,4369	0,864	1,4922	0,896	1,5475	0,928	1,6027
3	1,4387	0,865	1,4939	0,897	1,5492	0,929	1,6045
4	1,4404	0,866	1,4957	0,898	1,5510	0,930	1,6062
5	1,4421	0,867	1,4974	0,899	1,5527	0,931	1,6079
6	1,4439	0,868	1,4991	0,900	1,5544	0,932	1,6097
7	1,4456	0,869	1,5008	0,901	1,5561	0,933	1,6114
8	1,4473	0,870	1,5026	0,902	1,5578	0,934	1,6131
9	1,4490	0,871	1,5043	0,903	1,5596	0,935	1,6148
0	1,4508	0,872	1,5060	0,904	1,5613	0,936	1,6166
1	1,4525	0,873	1,5078	0,905	1,5630	0,937	1,6183
2	1,4542	0,874	1,5095	0,906	1,5648	0,938	1,6200
3	1,4559	0,875	1,5112	0,907	1,5665	0,939	1,6217
	1,4577	0,876	1,5129	0,908	1,5682	0,940	1,6235
	1,4594	0,877	1,5147	0,909	1,5699	0,941	1,6252
	1,4611	0,878	1,5164	0,910	1,5717	0,942	1,6269
	1,4629	0,879	1,5181	0,911	1,5734	0,943	1,6287
	1,4646	0,880	1,5198	0,912	1,5751	0,944	1,6304
	1,4663	0,881	1,5216	0,913	1,5768	0,945	1,6321
	1,4680	0,882	1,5233	0,914	1,5786	0,946	1,6338
	1,4698	0,883	1,5250	0,915	1,5803	0,947	1,6356
	1,4715	0,884	1,5268	0,916	1,5820	0,948	1,6373
	1,4732	0,885	1,5285	0,917	1,5838	0,949	1,6390
	1,4749	0,886	1,5302	0,918	1,5855	0,950	1,6407
	1,4767	0,887	1,5319	0,919	1,5872	—	—
	1,4784	0,888	1,5337	0,920	1,5889	—	—
	1,4801	0,889	1,5354	0,921	1,5907	—	—
	1,4819	0,890	1,5371	0,922	1,5924	—	—
	1,4836	0,891	1,5388	0,923	1,5941	—	—

Anhang VII.

Tabelle zur Bestimmung des Gewichtes von Naphthaprodukten nach ihrem Volumen und spezifischen Gewichte [1]).

Setzt man das spezifische Gewicht des Wassers bei 15° C = 1 [2]), so erhält man bei Anwendung der metrischen Maße sehr einfache Beziehungen zwischen dem Gewichte eines Erdölproduktes und seinem Volumen und spezifischen Gewichte.

Es ergibt sich ohne weiteres, daß durch Multiplikation des Flüssigkeitsvolumens in Cubikcentimetern mit dem betreffenden spezifischen Gewichte man das Gewicht desselben in Grammen erhält. So ist z. B. das Gewicht von

1 ccm	Petroleumäther spez. Gew.	0,6831	bei	15° C	=	0,6831 g
1 cdcm	„ „ „	0,6831	„	15° C	=	0,6831 kg
1 cbm	„ „ „	0,6831	„	15° C	=	6831 kg

Nicht so einfach ist die Berechnung des Flüssigkeitsgewichtes unter Anwendung der russischen Volumen- und Gewichtsmaße. Ungeachtet dessen, daß unter der Leitung von Prof. Mendelejeff längere Zeit eine Kommission zur Einführung des metrischen Maßsystems in Rußland arbeitete, kam sie nur soweit, daß das gegenwärtige Gesetz den Gebrauch der metrischen Maße im Handel gestattet, ein Anschluß Rußlands an das internationale metrische Maßsystem fand aber zurzeit noch nicht statt, und ist der Naphthaindustrielle wie der Chemiker in Rußland vorläufig gezwungen, bei seinen Kalkulierungen sich vorstehender, gesetzlich vorgeschriebener Tabelle [3]) (s. S. 248 u. 249) zu bedienen, die ich deshalb hier anführe, weil sie im täglichen Gebrauch unentbehrlich ist.

Vorstehende Tabelle (S. 248 u. 249) gibt das Gewicht der Kubikeinheit von Erdölprodukten bei verschiedenem spezifischen Gewicht an, und zwar sind die Intervalle des spez. Gew. = 0,001. Wird aber eine Genauigkeit bis zur vierten Dezimale verlangt, oder wird das spezifische Gewicht mit vier Dezimalen gerade angegeben, so bedient man sich folgender **Tabelle der Differenzen**, die als Anhang zu obiger Tabelle zu betrachten ist.

---

[1]) In Rußland im Gebrauch.

[2]) Ähnliche einfache Beziehungen lassen sich auch dann gewinnen, wenn man das spezifische Gewicht des Wassers bei 4° C = 1 setzt.

[3]) Bei dieser Gelegenheit will ich bemerken, daß es eine Reihe sehr schöner Formeln über die Konstruktionen von Reservoiren, Rohrleitungen, Pumpen usw. gibt, deren Umrechnung für das metrische System große Schwierigkeiten bietet.

Tabelle der Differenzen.
(Die Differenzen sind in Einheiten der vierten Dezimale ausgedrückt.)

Differenzen	1	2	3	4	5	6	7	8	9
17	2	3	5	7	8	10	12	14	15
18	2	4	5	7	9	11	13	14	16

1 Cubikfuß Wasser bei 12°R (15°C) wiegt = 1,7271 Pud im luftleeren Raume. Der Gebrauch der Differenztabelle erhellt aus folgendem Beispiele: Sei das Gewicht von 1 Cubikfuß Kerosin bei einem spez. Gew. = 0,8239 zu bestimmen; nach der Gewichtstabelle ist das Gewicht beim spez. Gew. 0,823 = 1,4214 Pud und beim spez. Gew. 0,824 = 1,4231 Pud. Der Differenz des spez. Gew. von 0,001 entspricht also eine Gewichtsdifferenz = 0,0017. Aus der Differenztabelle ist ferner zu ersehen, daß bei einer Differenz des Gewichtes = 17 und einer Zunahme des spezifischen Gewichtes um 9 Einheiten der vierten Dezimale das Gewicht der Cubikeinheit um 15 Einheiten zunimmt, also um 0,0015; mithin ist das gesuchte spezifische Gewicht von 1 Cubikfuß Kerosin bei einem spez. Gew. 0,8239 = 1,4214 + 0,0015 = 1,4229 Pud.

In der Gewichtstabelle ist es leicht zu bemerken, daß die Differenz zweier benachbarten Gewichte stets = 17 oder 18 ist (also 0,0017 oder 0,0018).

Zuletzt sei bemerkt, daß man in Baku bei annähernden und raschen Berechnungen das durchschnittliche Gewicht von 1 Cubikfuß Masut (Residuen) = 1,5 Pud setzt (1 Pud = 16,38049 kg, rund 16 kg; 1 Fuß = 0,304794 m und 1 Cubikfuß = 0,028315 cbm).

Anhang VIII.

Einige Hinweise auf die polarimetrischen und andere Versuche mit Ölen im Laboratorium.

Bei der polarimetrischen Prüfung von Fetten und Ölen überhaupt hat man sich in erster Linie nach der Konsistenz derselben zu richten.

Feste Produkte, wie Ozokerit, Ceresin usw. werden zunächst zerkleinert und, nach etwaiger Probe unter dem Mikroskope, in einem passenden Lösungsmittel aufgelöst (s. unten).

Sehr dickflüssige und salbenartige Produkte wie Goudron, Talg usw., können entweder in geschmolzenem Zustande[1]) oder ebenfalls in aufgelöster Form geprüft werden. Die Verdünnung bzw. die Wahl der Rohrlänge geschieht so lange, bis eben ein kaum merkbares Gesichtsfeld zu merken ist; eine nochmalige Verdünnung ergibt schließlich ein klares Gesichtsfeld.

[1]) Im geschmolzenen Zustande habe ich noch kein einziges Produkt untersucht.

Flüssige Produkte brauchen bei etwaiger Opaleszenz usw. höchstens filtriert zu werden, um ein klares Gesichtsfeld bei einer gewissen Rohrlänge aufzuweisen. Übrigens ist die direkte Beobachtung von opaleszierenden Flüssigkeiten im Polarimeter manchmal ebenso interessant, wie die Prüfung von klaren Flüssigkeiten.

Die Herstellung der Lösungen geschieht etwa folgendermaßen: Aus einer Tropfpipette, wie sie etwa in der Medizin benutzt wird, gießt man einige Tropfen der zu untersuchenden Substanz in ein kleines, etwa 25 ccm fassendes Erlenmeyersches Kölbchen mit zugeschliffenem Glaspfropfen. Das Kölbchen wird ein für allemal gewogen. Alsdann wird das Gewicht der wenigen Öltröpfchen genau bestimmt und das Benzol usw. bis zur gewünschten Konzentration zugesetzt. Jetzt wird nun, wenn nötig, filtriert; im Sommer ist es gut den Trichter in Eis zu stellen. An Stelle des gewogenen Erlenmeyerschen Kölbchens kann man sich auch eines graduierten Glaszylinders von gleicher Fassung (etwa 25 ccm) mit zugeschliffenem Pfropfen bedienen. Bei Abwesenheit einer chemischen Wage, also etwa, wenn man die Versuche zu Hause durchführen will, kann man sowohl die Substanz als das Lösungsmittel, nachdem ihr spezifisches Gewicht genau bestimmt und korrigiert wurde, abmessen, und zwar aus einer gut kontrollierten Pipette oder Bürette. Eine Westphalsche Wage wäre also unumgänglich. Zur Abmessung der wenigen Tröpfchen des zu untersuchenden Öles bedient man sich ganz gut einer in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten Pipette (1 ccm Fassung), wie sie bei toxikologischen Arbeiten im Gebrauche ist.

Die Wahl des Polarisationsapparates[1]) kann im allgemeinen völlig der Initiative des Experimentators überlassen werden. Ich habe mich zufällig mit der Anordnung von Soleil-Ventzke (s. oben) begnügen müssen, und habe ich es nicht zu bedauern, da es mir gelang, alle Erscheinungen bei einer doppelt großen Rohrlänge von 200 mm zu beobachten. Der Effekt auf das Auge war geradezu schlagend. Den Apparaten mit Kreisteilungen wäre der Vorzug zuzuschreiben, daß ihre Skala an keine bestimmten Grenzen gebunden ist.

Die Wahl der Rohrlänge richtet sich, wie gesagt, in erster Linie nach der Farbe des betreffenden Ölobjektes. Bei passender Rohrlänge kann die Herstellung der Lösungen entbehrlich werden. Die Rohrlänge soll stets kontrolliert werden.

---

[1]) Die Einrichtung der Polarisationsapparate habe ich fürs erste als bekannt voraussetzen müssen, da meine Gedanken damals auf anderen Gebieten waren. Streng genommen soll aber das Polarimeter der einen oder der anderen Konstruktion von nun an in die Lehrbücher der Erdölchemie aufgenommen werden. Aber, wie gesagt, fürs erste begnüge ich mich mit einem Hinweis auf das bekannte Werk von Hans Landolt, welches alle möglichen Fragen der Polarimetrie rasch und gut beantwortet. Übrigens gibt es auch eine kleine Schrift von Gänge, welche als gutes Taschenbuch der Polarimetrie zu betrachten wäre.

Was nun die Rohrform anbetrifft, so bediene ich mich am liebsten der patentierten Polarisationsröhrchen (200 mm) mit trompetenförmiger Ausbreitung, welch letztere es ermöglicht, Beobachtungen zu machen, sogar in Anwesenheit eines Luftbläschens. Die T-förmigen Röhrchen sind bei der Füllung bequem, aber nicht beim Reinigen.

Die Ausführung der Versuche soll nur nach mindestens fünfminutigem ruhigen Liegenlassen des Rohres im Apparat geschehen, da sonst schädliche Bewegungen der Flüssigkeitsschichten zu Täuschungen Veranlassung geben können.

Aus diesem Grunde ziehe ich es vor, feste Substanzen in gelöster Form zu prüfen, da warm gehaltene Flüssigkeiten doch nie in Ruhe sich befinden können.

Die Auflösung fester Substanzen geschieht (s. oben) ebenfalls im erwähnten gewogenen Erlenmeyerschen Kölbchen, und zwar, wenn möglich, bei Zimmertemperatur, durch Schütteln des mit dem Glasstopfen verkorkten Kölbchens. Gelingt die vollständige Auflösung der Substanz nicht bei Zimmertemperatur, so wird sie durch Erwärmen am Rückflußkühler unterstützt. Sollte jedoch trotz der stattgehabten Kühlung ein Verlust des leicht flüchtigen Lösungsmittels eingetreten sein, wodurch doch Konzentrationsänderungen eintreten können, so werden einige Tropfen des betreffenden Lösungsmittels aus einer kleinen Pipette bis zum ursprünglichen Gewichte zugesetzt.

Das Reinigen der Gefäße und Röhrchen muß stets am selben Tage geschehen, und zwar fast immer mittels Benzin. Man läßt also das überschüssige Öl zunächst in ein Batterieglas (etwa $^1/_2$ Liter) ablaufen, spült mit Benzin aus, wiederholt das notwendigenfalls und verjagt das Benzin durch trockene Luft aus einem mit einer Kugel versehenen $CaCl_2$-Rohr. Sollte das Ausblasen mit dem Munde sich als umständlich erweisen (ich kann das nicht sagen), so kann man das $CaCl_2$-Rohr an der Wand aufhängen und die Luft durch dieselbe aus einem Paar Reichsche Flaschen passieren lassen, von denen die eine mit Wasser gefüllt ist und etwas höher, als die andere aufgestellt wird. Zwischen der unteren Flasche und dem $CaCl_2$-Rohr wird ein Hahn eingeschaltet, so daß man immer einen Luftvorrat bereit hat. Ein ähnlicher Hahn kann zwischen beiden Flaschen eingeschaltet werden. Bei Abwesenheit eines solchen wird das Flaschenpaar aus der Tätigkeit gesetzt, indem man beide Flaschen auf gleiche Höhe stellt.

Die Verschraubungen der Polarisationsröhrchen müssen sofort mit einem Handtuch von innen getrocknet werden, wobei auf die Gummiringe besonders acht gegeben werden muß, da Gummi im allgemeinen in Ölen löslich ist. Unter Einhaltung obiger Regeln kann man hunderte von Polarisationen mit maximum zwei Röhrchen à 200 mm und je einem Röhrchen von 100 mm und 50 mm ausführen und sich dabei nur weniger Kölbchen usw. bedienen; man gewinnt so an Zeit und Raum im Laboratorium. Was nun die manchmal schwer zu beschaffenden

Gummiringe anbetrifft, so brauchen sie bei erwähntem Umgange zwei Jahre und mehr nicht gewechselt zu werden.

Alle Öl-, Benzin- und Benzolreste sollen nicht in die allgemeinen Wasserleitungen gegossen und besonders vor Feuer geschützt werden. Man soll sie vielmehr im Stinkraum des Laboratoriums oder an der offenen Veranda desselben aufbewahren, und etwa zweimal wöchentlich in einen vom Laboratorium entfernten Raum ausgießen.

Die Wiedergewinnung des Benzins, Ligroins usw. würde mit Rücksicht auf ihre Billigkeit nicht zu empfehlen sein. Das Benzol kann man eventuell abdestillieren lassen, und zwar auf dem Wasserbade und unter Anwendung eines Liebigschen Kühlers, ohne sich dabei jedoch in den laufenden Arbeiten stören zu lassen.

Für die möglichste Vergrößerung der Ölmusterkollektion im Laboratorium soll stets gesorgt werden, da manche Muster ja schwer zu beschaffen sind, und manches Muster zu mehreren Versuchen notwendig werden kann.

Bei den Arbeiten am Abend wäre elektrische Beleuchtung und das Unterlassen des Rauchens am Platze. Es versteht sich schließlich von selbst, daß alle Versuchsdaten sofort notiert werden müssen, und zwar in Form von Tabellen, wie sie im Kapitel über Polarisation vorgeführt werden. In einer tabellarischen Übersicht gewinnen Zahlen oft eine ganz unerwartete Bedeutung.

Die hier angeführten Arbeitsregeln gelten gewissermaßen auch für die anderen mit Ölen vorzunehmenden Manipulationen, wie die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Gefrierpunktes, Flammpunktes und anderer physikalischer Konstanten.

Anhang IX.

Über die Bedeutung der Worte „Erdöl", „Steinöl", „Petroleum" und „Naphtha" und zur Frage über eine internationale Nomenklatur der Erdölderivate.

Diese Worte, die eigentlich als Synonyme betrachtet werden können, wird man häufig im vorliegenden Werke finden. Da aber, so viel ich merke, in verschiedenen Ländern diese Benennungen nicht immer in gleichem Sinne gebraucht werden, so möchte ich im Interesse der einheitlichen Benennungen (Nomenklatur) folgende Erläuterungen geben.

Das Wort „Naphtha"[1] (russisch „Neftj") ist und war mir persönlich sehr geläufig. Deshalb brauchte ich dasselbe fast ausschließlich in meinen früheren Schriften und zum Teil in der vorliegenden. Da

[1] Von dem Worte „Naphtha" wird auch die Bezeichnung „Naphthene" abgeleitet.

aber jedoch die deutschen Fachgenossen, wie ich später merkte, sich fast durchweg des Ausdruckes „Erdöl" und seltener „Petroleum" bedienen [1]), so entschloß ich mich aus angegebenen Rücksichten ebenfalls immer vom Erdöl und seinen Derivaten zu sprechen, und verstehe ich stets unter „Erdöl" oder „Naphtha" das Rohöl, wie es aus der Erde kommt.

Das Wort „Steinöl" wird zurzeit wohl selten von irgend einem Ölchemiker angewandt werden. Meines Wissens existieren nur wenige Schriften, in denen dieser Ausdruck benutzt wird, z. B.: Heinrich Hirzel, Das Steinöl und seine Produkte. Leipzig, 1864.

Dem Worte „Petroleum", abgekürzt „Petrol", welches doch eigentlich mit „Steinöl" (oleum petrae) gleichbedeutend ist (s. S. 246), scheint in der Literatur nicht immer die gleiche Bedeutung zugeschrieben zu werden. So z. B. wird dieses Wort in Rußland als Synonym des Wortes „Kerosin" (Lampenpetroleum) gebraucht, während man in Deutschland mit diesem Worte manchmal das rohe Erdöl bezeichnet. In den slawischen Landen (mit Ausnahme von Rußland) wird das Kerosin schlechtweg „Nafta" genannt, was ebenfalls zu Mißverständnissen Veranlassung geben kann.

Soviel über die einheitliche Nomenklatur der Rohöle (Erdöle). Was nun die Nomenklatur der Erdölprodukte anbetrifft, so ist mir persönlich die in diesem Werke streng durchgeführte Klassifizierung der Benzine, Leuchtöle, Schmieröle usw. sehr geläufig. Ob aber eine ähnliche Nomenklatur als internationale bezeichnet werden kann, und ob es überhaupt, bei der außerordentlichen Mannigfaltigkeit der zurzeit bekannten Erdöle, möglich ist, von einer solchen zu sprechen, das könnte nur durch eine internationale Kommission entschieden werden.

Hier möchte ich nur noch auf die Notwendigkeit abgekürzter Benennungen, also Nomenklatur der Erdölfraktionen, je nach der Methode der Fraktionierung, hinweisen.

Demnach würden folgende Fraktionsbenennungen in die Ölchemie einzuführen sein:

1. Heiße Fraktionen (Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ohne Dampfvermittelung usw.).
2. Vakuumfraktionen (Destillation im Vakuum).
3. Kathodenvakuumfraktionen oder Krafftsche Fraktionen (Destillation im Vakuum des Kathodenraumes).
4. Dampffraktionen [2]) (Destillation mit gewöhnlichem und überhitztem Dampf).
5. Kalte oder Charitschkoffsche Fraktionen (Fraktionierung durch Lösungsmittel) und

---

[1]) So z. B. benutzt Popovici (s. u.) die Worte „Erdöl" und „Petroleum" als Synonyme.

[2]) Hierher gehören zurzeit alle Fabrikdestillate, die ihrerseits nach dem Verwendungszwecke klassifiziert werden.

6. Filterfraktionen oder Daysche Fraktionen (Fraktionierung durch lange Kapillaren, poröse Stoffe usw., wie sich solche vielleicht auch zurzeit in der Natur abspielt und zur Bildung von sekundären Erdölen usw. Veranlassung geben kann).

Nach stattgehabter Fraktionierung nach der einen oder anderen Methode hat die genauere Präzisierung der betreffenden Fraktionen nach ihrer chemischen Konstitution usw. zu geschehen.

Anhang X.

Literarische und sonstige Bemerkungen.

Bei der vorliegenden Arbeit habe ich mich einer Reihe von Schriften bedient, die zum Teil im Text zitiert worden sind; dieselben waren wohl verschiedenen Charakters: in erster Linie waren es Zeitschriften, auch Berichte über die Petroleumkongresse in Paris 1900, Berlin 1902 und Lüttich 1905, alsdann aber Werke, die nur indirekt in das Gebiet der Ölchemie schlagen, wie die von Landolt, Hempel, Arthur Müller, Zsygmondi, Berthelot, Dennstedt u. a. Ferner waren das viele der Schriften, deren Verzeichnis ich seiner Zeit im bibliographischen Anhange zu der Schrift von Kwjatkowsky und mir angegeben habe, und die ich deshalb hier nicht wiederhole, und schließlich eine Reihe meiner eigenen, in verschiedenen Zeitschriften zerstreuten Monographieen (1902 bis 1906), von deren Aufzählung ich ebenfalls absehe. Bei der Beschreibung der einzelnen Apparate bediente ich mich, wie ich bereits bemerkte, der betreffenden Gebrauchsanweisungen, die von den Fabriken den Apparaten beigegeben werden, wie Paul Altmann, Berlin, Dr. Rob. Muencke, Berlin, und einiger Instrumentenfabriken in Paris und Moskau. Bei der Aufzählung der Warensorten und ihrer Prüfung in den Handelslaboratorien bediente ich mich schließlich der amtlichen Vorschriften der Eisenbahnverwaltungen, der Vorschriften der Gesellschaft Gebr. Nobel, der Gesellschaft Schibajeff u. Co. und anderer Fabrikunternehmungen.

Hier seien nur noch einige Werke aufgezählt, die erst nach 1901 in meine Hände kamen, und die ebenfalls auf die angehenden Fachgenossen belehrend wirken könnten, sowie solche, die ich bei dieser Arbeit häufig benutzte. Die Aufzählung soll nun in alphabetischer Ordnung geschehen:

1. Angermann, Claudius, Allgemeine Naphtha-Geologie. Wien 1900.

Die Schrift von Angermann kann als höchst origineller Versuch einer mathematischen Geologie betrachtet werden, und zwar in direkter Anwendung auf das Bohrwesen. (Erbohren des Erdöles.)

Auf S. 25 dieser Schrift ist eine Tatsache beschrieben, aus der es erhellt, daß Angermann fast gleichzeitig und unabhängig von Day das

eigentümliche Verhalten der Erdöle beim Filtrieren durch „trocknen Lehm" beobachtete.

2. **Biot, Jean Baptiste**, Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses application à la chimie organique [1]).

Die S. 139 bis 143 enthalten eine Abhandlung „Experiences sur les huiles essentielles", aus der zu ersehen ist, daß Biot auch die Naphtha „le Naphte" in das Bereich seiner polarimetrischen Untersuchungen aufnahm. Was man zu den Zeiten Biots unter „le Naphte" verstand, läßt sich natürlich jetzt nicht feststellen, aber in einer der erwähnten Abhandlung beigegebenen Tabelle von Rotationsdaten finden wir folgende Angaben über Naphtha, die ich, da sie historisch denkwürdig sind, nach dem Original [2]) französisch zitiere:

Désignation du genre et de l'espèce	Mode d'observation	Caractères physiques de coloration	Sens de la rotation observé	Arc de rotation à travers le verre rouge observé	Arc de rotation correspondant à Fe privé de jaune, observé	Arc de rotation même rouge, à travers une longueur 200 mm calculé*	Remarques particulières
Le naphte	T. 163	Limpide: un peu verdâtre	↖	— 12,40°	—	— 15,21°	Rectifieé, par la distillation

Die eben angeführten Daten repräsentieren, wie gesagt, einen Auszug aus einer Tabelle der optischen Daten von ätherischen Ölen, deren Analogie mit „le Naphte" für Biot klar war [3]). Wie ich im Kapitel über die Bedeutung der Polarimetrie mitteilte, sind die Erdölderivate ohne Zweifel ätherische Öle. Wir haben es also wiederum mit einer vergessenen Tatsache zu tun, und so kommt es, daß wir bis jetzt von verseifbaren und unverseifbaren Ölen sprechen, an Stelle von fetten und ätherischen Ölen, zu welch letzteren auch die Mineralöle gehören (s. S. 200).

3. **Charitschkoff, Konstantin**, Über die Zerlegung der Naphtha durch Amylalkohol. Berlin 1904.

4. **Charitschkoff, Konstantin**, Über die Anwendung der Methode von Dumas zur Stickstoffbestimmung in Gasen. 1901.

5. **Charitschkoff, Konstantin**, Zur Chemie der kohligen Fossilien. Charkow 1904 [4]). (R.)

6. **Charitschkoff, Konstantin**, Zur Chemie der naphthabildenden Prozesse. St. Petersburg 1896. (R.)

7. **Charitschkoff, Konstantin**, Über die normalen Eigenschaften des Kerosins in Abhängigkeit von der Konstruktion der Beleuchtungsvorrichtungen. St. Petersburg 1901. (R.)

8. **Charitschkoff, Konstantin**, Über das Erdöl aus Berekey. Grosny 1903. (R.)

---

[1]) Mém. de l'Acad. de sciences, 1835, **13**, 39—176.

[2]) Man sieht dann auch, nach welchem Schema Biot arbeitete.

[3]) Diese Analogie führt Biot deutlich auch im Texte an.

[4]) Diese Arbeit wird von Charitschkoff im Anschluß an die Arbeiten von Höfer (Erdölstudien), F. Muck (Die Chemie der Steinkohle. 2. Aufl. Leipzig 1891) und mir fortgesetzt. (Njeftjanoje Djelo, 1906, S. 399 bis 401.)

9. **Charitschkoff, Konstantin,** siehe **Dennstedt, M.**

10. **Charitschkoff, Konstantin,** Künstliches Erdöl und Zersetzungsprodukte. (Njeftjanoje Djelo, Baku 14. März 1906, S. 117 bis 119).

Durch meine Arbeiten über die Polarimetrie des Erdöles veranlaßt, untersuchte Charitschkoff die von ihm synthetisch nach Sabatier und Senderens dargestellte Naphtha auf ihre optischen Eigenschaften, vermochte aber keine Aktivität festzustellen. In der Chem.-Ztg. 1905 habe ich ähnliches vorausgesagt.

11. **Dennstedt, M.** und **Charitschkoff, Konstantin,** Über die Dennstedtsche Methode der Elementaranalyse. Berlin 1901.

12. **Golubjatnikoff, Demetrius**[1], Die Hauptergebnisse der geologischen Forschung auf der Halbinsel Apscheron im Jahre 1903. St. Petersburg 1904. (RF.)

13. **Golubjatnikoff, Demetrius**[1], Das Erdölfeld von Berekey[2]. Baku 1905. (R.)

14. **Golubjatnikoff, Demetrius**[1], Die Arbeiten des geologischen Komitees auf der Halbinsel Apscheron während der Jahre 1903 und 1904. (R.)

15. **Golubjatnikoff, Demetrius**[1], Die geologische Untersuchung des Erdölfeldes des Kaitago-Tabassaranschen Bezirkes[3] im Dagestanschen Gebiet und in der Umgebung der Stadt Derbent. St. Petersburg 1902. (RF.)

16. **Höfer, Hans,** Erdölstudien. Wien 1902. (Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Vorgelegt am 5. Juni 1902, S. 615 bis 645.)

Diese Schrift enthält wertvolle chemisch-geologische Daten, die bereits in der Praxis Bedeutung erlangten. Die Besprechung der „Erdölwässer" (aus 21 Fundorten) ist einzig in ihrer Art.

17. **Holde, D.,** Die Untersuchung der Schmiermittel. Berlin 1897[4].

18. **Immenkötter, Theodor,** Über Heizwertbestimmungen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und flüssiger Brennstoffe. München und Berlin 1905.

19. **Kwjatkowsky** und **Rakusin,** Praktische Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha. Berlin 1904. (RD.)

---

[1]) Diese Schriften übersandte mir vor einigen Wochen Herr Golubjatnikoff, Mitarbeiter des russischen Geologischen Komitees, welches sich nunmehr sehr für die Beziehungen der Chemie zur Geologie interessiert.

[2]) Das Erdöl von Berekey hat nach den Beobachtungen des Herrn Golubjatnikoff merkwürdigerweise eine Temperatur von + 51,5° C. Die Erforschung dieses Fundortes wird durch die dort herrschende Malaria sehr erschwert.

[3]) Das dieses Erdöl begleitende Wasser ist nach Charitschkoff strontianhaltig und zwar 0,127 g $SrCo_3$ im Liter, was zu den seltensten Erscheinungen gehört. (Höfer, Erdölstudien.)

[4]) Inzwischen erschien eine zweite, stark vermehrte Auflage. 1905.

20. Merczyng, H. K., Über die Bewegung von Flüssigkeiten, Wasser, Kerosin und Erdöl in Rohrleitungen. St. Petersburg 1901. (R.)

21. de Opick, Eugen, Der Erdölfundort von Chadjibey bei Odessa. Odessa 1903. (R.)

22. Popovici, G., Ein Beitrag zur Kenntnis des rumänischen Petroleums (Erdöl). Bukarest 1904.

Abgeschlossene kurz gefaßte (33 Seiten mit einer geographischen Karte), aber inhaltsreiche Monographie, die außer chemischen und geologischen Daten auf S. 4 auch über das Erdöl als Arzneimittel spricht, was allerdings noch der Bestätigung bedarf, da diese Mitteilungen vorläufig allein dastehen (s. auch S. 247.)

23. Ragosin, Victor, Rationelle Destillation von Erdölen. Deutsch von S. Aisinman[1]). Leipzig 1899. (RD.)

24. Rakusin, M. A. siehe Kwjatkowsky u. ff., Einleitung zu diesem Anhang. (RD.)

25. Stepanoff, A. J., Grundlagen der Lampentheorie. Deutsch von Aisinman[1]). Stuttgart 1906. (RD.)

26. Swoboda, Julius, Der Asphalt und seine Verwendungen. Hamburg und Leipzig 1904.

27. Szainocha, Ladislaus, Die Petroleumindustrie Galiziens. Krakau 1905. (34 Seiten mit einer geographischen Karte.)

28. Walden, Paul, Optische Aktivität und Entstehung des Erdöles. (Chem.-Ztg. 1906, S. 391 bis 393.)

Durch die Mitteilungen von Tschugajeff und mir sah sich Walden veranlaßt, zunächst seine Priorität in der Frage über die Aktivität des Erdöles in Erwähnung zu bringen. Alsdann untersuchte er eine Reihe von Produkten tierischen und pflanzlichen Ursprungs, findet sie für optisch aktiv, und zwar tritt die optische Aktivität im Pflanzenreiche öfter als im Tierreiche auf[2]); auf Grund dieser Tatsache glaubt Walden den Ursprung des Erdöles wesentlich auf vegetabilische Stoffe zurückführen zu müssen, obgleich doch der gemischte Ursprung (Pflanzen und Tiere) wahrscheinlicher erscheint.

29. Wischin, Rudolf, Die Naphthene (Zyklische Polymethylene des Erdöles). Braunschweig 1901.

30. Wischin, Rudolf, Vademekum des Mineralölchemikers. Braunschweig 1900.

Anmerkung: Die Bezeichnung „R" bedeutet ein russisches Werk, „RD" ebenfalls ein russisches Werk, von dem eine deutsche Übersetzung existiert, „RF" bedeutet ein russisches Werk mit französischem Resümee, „F" eine französische Schrift.

---

[1]) Durch die Übersetzung dieser zwei Schriften ins Deutsche hat sich der unermüdliche Herr Aisinman einen wesentlichen Verdienst um unsere Disziplin erworben, denn das Lesen derselben wird ohne Zweifel Anregung zu neuen Arbeiten geben.

[2]) In den von mir untersuchten beiden Fettklassen läßt sich das nicht beobachten.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

[1]) Mineralöle als ätherische Öle.
[2]) Erdöl und seine Produkte als Arzneimittel.

B.

C.

[1]) Nach Dettmar.

[1]) Normallösungen für den Farbenton.
[2]) Siehe auch latenter D.
[3]) Flammpunkt.
[4]) Zündpunkt.

[1]) Siehe Dunkelfärbung.

[1]) Siehe auch Kerosin.
[2]) Hydrocarbüre.

[1]) Benzinrückstände.
[2]) Auch Mikroskopie.

[1]) Für feste Substanzen.

[1]) Auch Valvolin genannt.

Z.

AUTOREN- UND ERFINDERREGISTER.

Prof. Schin-Ichi-Takano in Tokio.

FUNDORTREGISTER.

[1]) In der Umgebung von Noworossisk.

[1]) Kalifornien. — [2]) Ortschaft „Kudako“.

Druckfehlerberichtigung.

S. 30, Zeile 7 v. o. heißt 0,0003, soll heißen 0,0003 bis 0,007.













